Optisch aktive Dithiophosphorsäureester $(RO)_2P(S)SH$, ihre Derivate und die Diastereoselektivität ihrer Metallkomplexe

Ernst W. Hoffmann

1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536504_0041

Optisch aktive Dithiophosphorsäureester $(RO)_2P(S)SH$, ihre Derivate und die Diastereoselektivität ihrer Metallkomplexe

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Ernst W. Hoffmann
aus Duisburg

Düsseldorf 1981

Referent: Prof. Dr. W. Kuchen

Korreferent: Prof. Dr. L. Birkofer

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Februar 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Meiner Frau

und

meinen Kindern

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. W. Kuchen

ausgeführt.
Ihm möchte ich für seine wertvollen Anregungen, seine Betreuung und weiterführenden Diskussionen sowie die großzügige Unterstützung sehr herzlich danken.

Inhaltsübersicht

		Seite
A	Einleitung und Problemstellung	1
B	Allgemeiner Teil	8
1.	O,O'-Di-(–)-menthyldithiophosphorsäure-ester $(RO)_2P(S)SH$, Salze, S-Ester und das Disulfan $[(RO)_2P(S)S]_2$; Vergleich mit racemischen Analoga aus (±)-Menthol	8
1.1	O,O'-Di-(–)-menthyldithiophosphorsäure-ester, sein Ammonium- und Tributylammonium-salz sowie das diastereomere O,O'-Di-(±)-menthyldithiophosphat	8
1.2	Bis-[O,O'-di-(–)-menthyl- und Bis-[O,O'-di-(±)-menthylthiophosphoryl]-disulfan als Diastereomerenensemble	13
1.3	S-Methyl- und S-sec-Butyl-O,O'-di-(–)-menthyldithiophosphat $(RO)_2P(S)SR'$	19
2.	Bis-[O,O'-di-(–)-menthyl- bzw. Bis-[O,O'-di-(±)-menthyldithiophosphato]-Komplexe $(RO)_2P(S)SM_{/n}$	21
2.1	Bis-[O,O'-di-(–)-menthyldithiophosphato]-nickel(II) und -palladium(II)	22

Seite

2.2 Diastereomeres Bis-[O,O'-di-(±)-menthyldithiophosphato]nickel(II) und -palladium(II) 26

2.3 Oligomeres [O,O'-Di-(−)-menthyldithiophosphato]silber(I) 29

3. Enantioselektive reversible Adduktbildung an Bis-[O,O'-di-(−)-menthyldithiophosphato]nickel(II) 34

3.1 Zur Adduktbildungstendenz des Bis-[O,O'-di-(−)-menthyldithiophosphato]nickel(II) mit Lewis-Basen 34

3.2 Präparative Enantiomeren-Anreicherung von 4-sec-Butylpyridin und 3-sec-Butylpyridin über ihre Addukte mit Bis-[O,O'-di-(−)-menthyldithiophosphato]nickel(II) 37

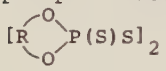
3.3 UV-Vis-spektroskopische Messungen an optisch aktiven, diastereomeren Komplex-Addukten mit α-Methylbenzylamin, 3-Aminomethylpinan und Ephedrin 44

4. Indizien für eine diastereoselektive Synthese des (+)-Tris-[O,O'-di-(−)-menthyldithiophosphato]cobalt(III) und -chrom(III) 51

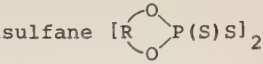
Seite

4.1 (+)-Tris-[O,O'-di-(−)-menthyldithiophosphato]cobalt(III) 51

4.2 (+)-Tris-[O,O'-di-(−)-menthyldithiophosphato]chrom(III) 58

5. Salze, S-Ester, Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexe von racemischem und optisch aktivem O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphorsäureester und dessen Disulfan  61

5.1 Tributylammonium- sowie (+)-α-Methylbenzylammonium-(RS)-O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphat und die Trennung der Diastereomeren 62

5.2 S-Ester und Disulfane  des O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphorsäureesters 64

5.3 Bis-[(RS)- und Bis-[(S)-O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphato]nickel(II) sowie -palladium(II) 69

6. Säurekatalysierte P-O(C)-Spaltung von O,O'-Diorganyldithiophosphaten - ein neuer, einfacher Zugang zu optisch aktivem 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl 78

Seite

7. O,O'-(6,6'-Dibrom-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphorsäureester, sein Tributylammoniumsalz und sein Nickel(II)-Komplex 81

8. Überprüfung einer Literaturangabe über die Chiralität des 2,2'-Biphenylylenphosphorsäureesters 86

9. Spektroskopische Untersuchungen 89

9.1 Optische Rotationsdispersion (ORD) 89

9.2 NMR-Spektroskopie 95

9.3 IR-Spektroskopie 101

9.4 Massenspektrometrie 103

C Experimenteller Teil 107

1. Chemische Analysenmethoden 107

2. Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden 109

3. Ausgangsverbindungen 114

4. Darstellung der O,O'-Diorganodithiophosphorsäureester, ihrer Derivate und Metallkomplexe 114

Seite

4.1 O,O'-Di-(−)- bzw. O,O'-Di-(±)-menthyldithiophosphat 114

4.2 (RS)- bzw. (S)-O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphat 134

4.3 O,O'-(6,6'-Dibrom-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphat 147

4.4 O,O'-Bis-(1,1,3,3-tetramethyl-5-indanyl)-dithiophosphat 151

D Zusammenfassung 153

E Literaturverzeichnis 157

A Einleitung und Problemstellung

Phänomene des chiralen Erkennens („chiral recognition", „chiral discrimination") sind Grundlage zahlreicher biochemischer Vorgänge.

Die ökologische Bedeutung chiraler Systeme tritt z.B. dadurch zutage, daß sich die Enantiomeren einiger Monothiophosphorsäurederivate in ihrer insektiziden Wirksamkeit drastisch unterscheiden [1].

Eine Voraussetzung zur tieferen Kenntnis der diastereomeren Wechselwirkungen zwischen chiralen Körpern ist die Isolierung optisch aktiver Spezies und die Untersuchung ihres chiroptischen Verhaltens.

Insbesondere die fraktionierte Kristallisation diastereomerer Salze wird bereits seit langem zur Racemattrennung benutzt.

Der Befund, daß einige Nickel(II)-bis-(dithiochelate) nach Gl. 1a und 1b mit bestimmten Lewis-Basen rever-

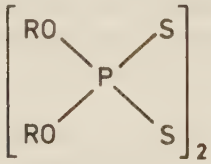
$$Ni(S{-}S)_2 + B \rightleftharpoons Ni(S{-}S)_2B \qquad \text{Gl. 1a}$$

$$Ni(S{-}S)_2B + B \rightleftharpoons Ni(S{-}S)_2B_2 \qquad \text{Gl. 1b}$$

(S—S): Dithiochelatligand
B : Lewis-Base

sibel Mono- bzw. Diaddukte bilden[2,3], legte es nahe, auf diese Weise die Trennung racemischer Basen an optisch aktiven Komplexen zu versuchen. Voraussetzung hierfür wäre allerdings eine Diastereoselektivität bei der Adduktbildung.

Dieser Gedanke wird in der vorliegenden Arbeit aufgegriffen. Als erstes erhebt sich dabei die Frage nach geeigneten optisch aktiven Nickel(II)-Komplexen. Hierbei bieten sich vor allem Bis-(O,O'-diorganyl-dithiophosphato)-Komplexe 1 an, da bei ihnen präparativ



1

relativ einfach optische Aktivität durch Einführung von (+)-bzw. (−)-R-Substituenten induziert werden kann.

Dithiophosphorsäureester 2 entstehen in glatter Reaktion nach Gl. 2 durch Umsetzung von Alkoholen oder Phenolen

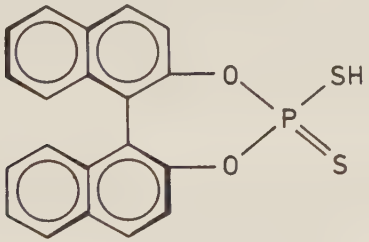
$$8\ ROH + P_4S_{10} \longrightarrow 4\ (RO)_2P(S)SH + 2\ H_2S \qquad \text{Gl. 2}$$

2

mit P_4S_{10} [4,5]. Mit Metallsalzen reagieren sie in guter Ausbeute zu den Komplexen 3, $[(RO)_2P(S)S]M_{/n}$.

In Anbetracht der technischen Bedeutung, die sowohl die Ester 2 als auch die Komplexe 3 haben, z.B. als Ausgangsstoffe für die Herstellung bzw. in ihrer Verwendung als Pestizide [6,7] und Schmieröladditive [8,9] ist es allerdings erstaunlich, daß bisher kaum chirale Vertreter dieser Stoffklasse in optisch aktiver Form dargestellt wurden.

Lediglich der optisch aktive (S)-O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphorsäureester (S)-4



(S)-4

sowie der daraus erhaltene Nickel(II)-Komplex (S,S)-5 [10,11](Abb. 1) sind bekannt.

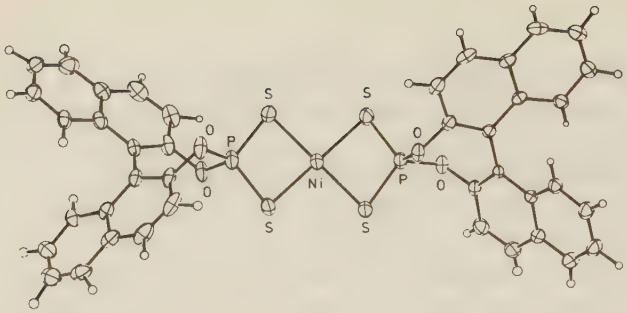


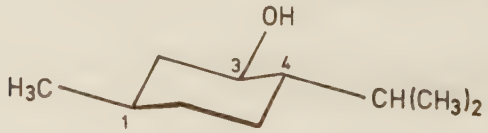
Abb. 1 : Molekülstruktur des Nickel(II)-Komplexes (S,S)-5 im Kristall [11,12]

Grundsätzlich erscheinen zur Synthese der optisch aktiven Ester 2 zwei Wege besonders sinnvoll, nämlich

a) die Trennung diastereomerer Salze aus den racemischen, sauren Estern und optisch aktiven Basen und
b) die Herstellung enantiomerer Ester durch Reaktion optisch aktiver Hydroxylverbindungen mit P_4S_{10} gemäß Gl. 2.

Hierbei ist Weg b) der bequemere, da die Diastereomerentrennung entfällt.

Als Hydroxylkomponente im Sinne von Weg b) erschien uns das (1R,3R,4S)-(−)-Menthol [a] (−)-6 als wohlfeiles,

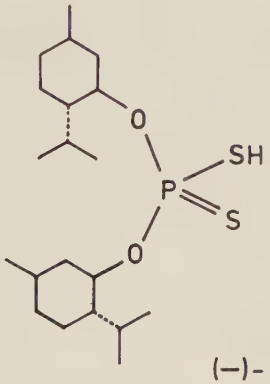


(−)-6

[a] Zur R,S-Nomenklatur chiraler Systeme vgl. loc. cit. 13

in konstanter optischer Reinheit erhältliches Naturprodukt besonders geeignet.

Es galt daher zunächst, die Darstellung des optisch aktiven O,O'-Di-(–)-menthyldithiophosphorsäureesters (–)-7 zu versuchen und zu optimieren.

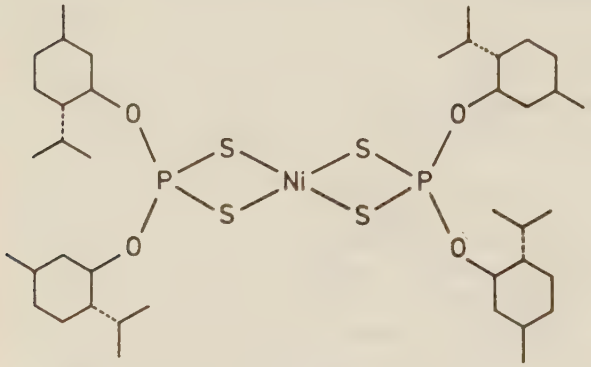


(–)-7

Dieser sowie einige seiner Derivate und Komplexe sollten sodann auf ihre chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften hin untersucht werden, wobei das durch die optische Aktivität bedingte Verhalten im Vordergrund stand.

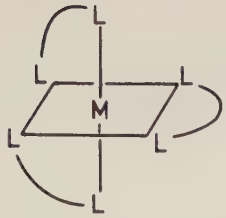
Des weiteren sollte der Nickel(II)-Komplex (–)-8 mit diesem Chelatbildner als auch das axial chirale Bis-[(S)-(+)--O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphato]-nickel(II), (S,S)-5 auf ein eventuelles enantioselektives Verhalten gegenüber racemischen Lewis-Basen untersucht werden.

Eine solche Eigenschaft lag nämlich in Anbetracht der sterisch anspruchsvollen (–)-Menthylsubstituenten in dem Komplex (–)-8 sowie des starren, axial chiralen Binaphthylgerüstes im Komplex (S,S)-5 durchaus im Bereich des Möglichen.

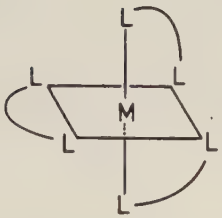


(–)-8

Da außerdem die Bildung von Tris-Chelatkomplexen $[M(L—L)_3]$ mit optisch aktiven Liganden mechanistisch wahrscheinlich ähnlich verläuft wie die Aufweitung der Koordinationssphäre von 4 auf 6 bei der Adduktbildung, könnte die Entstehung dieser Komplexe in diastereoselektiver Weise erfolgen. Hierunter versteht man die bevorzugte Bildung von Δ- oder Λ-Tris-Chelaten $[M(L—L)_3]$ 9



Λ-9



Δ-9

beim Einsatz optisch aktiver Liganden im Gegensatz zur äquimolaren Entstehung beider Formen bei der Verwendung achiraler Chelatbildner.

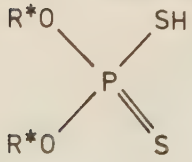
Über die Ergebnisse derartiger Untersuchungen sowie begleitende Studien an Derivaten der chiralen Dithiophosphorsäureester wird im folgenden berichtet.

B Allgemeiner Teil

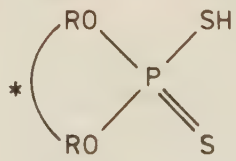
1. O,O'-Di-(−)-menthyldithiophosphorsäureester $(RO)_2P(S)SH$, Salze, S-Ester und das Disulfan $[(RO)_2P(S)S]_2$; Vergleich mit racemischen Analoga aus (±)-Menthol

1.1 O,O'-Di-(−)-menthyldithiophosphorsäureester; sein Ammonium- und Tributylammoniumsalz sowie das diastereomere O,O'-Di-(±)-menthyldithiophosphat

Wie einleitend erwähnt wurde, ist die Chiralität der nach Gl. 2 erhältlichen O,O'-Diorganodithiophosphorsäureester 2a bzw. 2b an mindestens einen



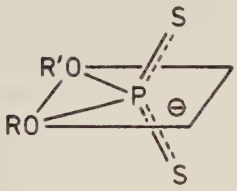
2a



2b

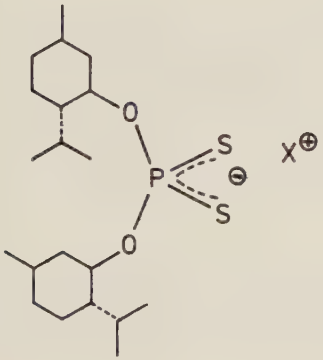
chiralen Substituenten R* oder eine inhärent dissymmetrische Verbrückung $*\overset{R}{\underset{R}{\frown}}$ [vgl. das axial chirale

(S,S)-5] gebunden. Mit achiralen Substituenten R, R' wird nämlich durch die Ambivalenz der Schwefelatome eine Spiegelebene erzeugt, die eine Chiralität des Phosphorzentrums in diesen Estern und ihren Salzen ausschließt.



für R = R',
R ≠ R'

Setzt man demgemäß das optisch aktive, natürliche (−)-Menthol (−)-6 mit P_4S_{10} nach Gl. 2 um, so entsteht der erwartete O,O'-Di-(−)-menthyldithiophosphorsäureester (−)-7, der durch Einleiten von NH_3 als

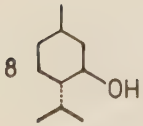


(−)-7 : X = H

(−)-7a : X = NH_4

(−)-7b : X = $HNBu_3$

Ammoniumsalz (−)-7a in max. 50 % Ausbeute erhalten wird.
Ertragreicher läßt sich die von Neben- und Folgereaktionen begleitete Synthese durch Zusatz stöchiometrischer Mengen Tributylamin [14] nach Gl. 3 gestalten.



$$+ P_4S_{10} + 4\,NBu_3 \longrightarrow 4\,(-)\text{-}7b + 2\,H_2S \qquad \text{Gl. 3}$$

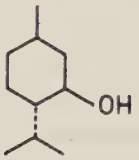
Der Reaktionsverlauf läßt sich bequem an der sukzessiven Entfärbung der gelben Lösung und dem Nachlassen der H_2S-Abspaltung verfolgen; nach 30 bis 50 min Sieden unter Rückfluß ist die Umsetzung vollständig. Aus der Lösung scheidet sich (−)-7b mit 80 - 90 % Ausbeute in farblosen verfilzten Nadeln vom Schmp. 101,5 - 103 °C ab.
Das Salz ist wie alle anderen dargestellten Verbindungen der Dimenthyldithiophosphat-Reihe in den gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich, in Wasser jedoch nahezu unlöslich. Diese Hydrophobie bzw. Lipophilie beruht auf dem dominierenden aliphatischen Charakter der Menthylsubstituenten.

Den O,O'-Di-(−)-menthyldithiophosphorsäureester (−)-7 gewinnt man aus dem Salz (−)-7b durch Ansäuern alkoholischer

Lösungen in Form geruchloser farbloser Kristalle vom Schmp. 81 - 82 °C. Dieser Ester ist im Gegensatz zu den wasserlöslichen niederen O,O'-Dialkyl- und O,O'-Diphenyldithiophosphaten auch bei Zutritt feuchter Luft wochenlang unzersetzt haltbar.

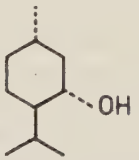
Das bereits erwähnte Ammoniumsalz (−)-7a erhält man in quantitativer Menge aus dem Ester (−)-7 und NH_3 in Pentan. Dabei kristallisiert (−)-7a in farblosen verfilzten Nadeln vom Schmp. 208 - 209 °C.

In ebenso glatter Reaktion wie bei der Darstellung des Salzes (−)-7b erhält man aus (±)-Menthol (±)-6, P_4S_{10} und NBu_3 nach Gl. 3 das diastereomere Tributylammonium-O,O'-di-(±)-menthyldithiophosphat (±)-7b. Das zugrundeliegende synthetische (±)-Menthol besteht als Racemat aus dem natürlichen (−)- und dem (+)-Enantiomeren.



(1R,3R,4S)-(−)-Menthol (13)

(−)-6

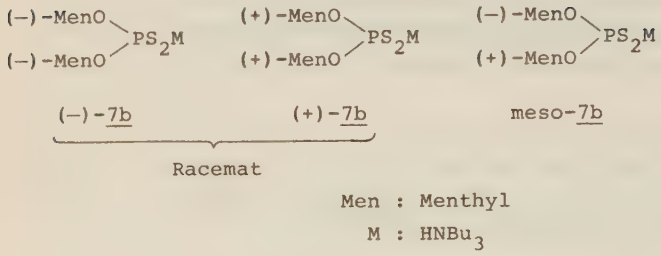


(1S,3S,4R)-(+)-Menthol (13)

(+)-6

Bei der Synthese von (±)-7b nach Gl. 3 ist demzufolge die Entstehung einer meso-Form meso-7b und des Race-

mates (–)-7b und (+)-7b zu erwarten.



Die zueinander diastereomeren Salze meso-7b und das Racemat (+)-7b/(–)-7b sind ^{31}P-NMR-spektroskopisch unterscheidbar und identifizierbar.
Das $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Spektrum des Salzes (±)-7b zeigt zwei um 2.20 ± 0.24 Hz separierte Signale bei δ_P = 107.53 und 107.48 ppm im Intensitätsverhältnis 55 : 45, von denen ersteres auf Zusatz von optisch aktivem (–)-7b deutlich anwächst.
Dem Racemat ist damit das Signal bei tieferem Feld eindeutig zuzuordnen; aus dessen erhöhter Intensität könnte man eine diastereoselektive Bevorzugung von optisch gleichsinnig substituierten Phosphatspezies ableiten, falls die Zuverlässigkeit der Intensitätsbestimmung deutlich kleiner als ± 5 % wäre. Dies trifft, nach aller Erfahrung, im allgemeinen jedoch nicht zu. Allerdings lassen Befunde, die beim Bis-[O,O'-di-(±)-menthylthiophosphoryl]-disulfan (±)-10 (vgl. Kap. 1.2) gemacht wurden, den Schluß zu, daß im vorliegenden Fall

doch eine Diastereoselektivität auftritt.

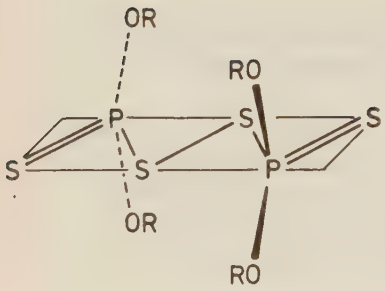
1.2 Bis-[O,O'-di-(−)-menthyl- und Bis-[O,O'-di-(+)-menthylthiophosphoryl]-disulfan als Diastereomerenensemble

Bis-(O,O'-diorganothiophosphoryl)-disulfane $[(RO)_2PS_2]_2$ entstehen durch Oxidation von entsprechenden Dithiophosphaten mit Halogenen [4,15] oder anderen Oxidantien in einer schnellen Gleichgewichtsreaktion nach Gl. 4.

$$2\ (RO)_2PS_2^- + Hal_2 \rightleftharpoons [(RO)_2P(S)S]_2 + 2\ Hal^- \quad \text{Gl. 4}$$

Diese als iodometrische Titration durchführbare Umsetzung führt beim Einsatz des optisch aktiven Salzes (−)-7b in hoher Ausbeute zum Bis-[O,O'-di-(−)-menthylthiophosphoryl]-disulfan (−)-10 in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 94 - 94.5 °C.

Nach einer Röntgenstrukturanalyse des analogen Bis-[O,O'-diisopropylthiophosphoryl]-disulfans [16] 11 staffeln sich die Atome der SPSSPS-Sequenz als Zickzack-Kette in einer gemittelten Ebene, aus der sie weniger als 0.2 pm abweichen. Die C-2-Atome der Isopropylgruppen sind im Verbund mit den Sauerstoff- und den tetraedrisch koordinierten Phosphoratomen W-förmig angeordnet und bilden ihrerseits angenäherte Ebenen, die zu der erstgenannten normal stehen.



(−)-10 : R = (−)-Menthyl

11 : R = $CH(CH_3)_2$

Diese Molekülgeometrie, bei der eine größtmögliche räumliche Distanz der Alkylgruppen und der Chalkogenatome erzielt wird, ist auch für das Disulfan (−)-10 mit seinen sterisch anspruchsvollen Menthyl-Substituenten als bevorzugt anzunehmen.
Dies geht z.B. aus dem Befund hervor, daß sich die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Verschiebungen von (−)-10 (δ_P = 82.25 ppm) und von 11 (δ_P = 81.84 ppm) [17] - in beiden Fällen wird nur ein einziges Signal beobachtet - nur wenig unterscheiden.

Bei der oxidativen Kopplung zweier O,O'-Di-(±)-menthyldithiophosphat-Gruppen gemäß Gl. 4 kann die Entstehung der diastereomeren, anisochronen Disulfane mit einer unterschiedlichen Wahrscheinlichkeit erwartet werden. Dieses Diastereomeren-Ensemble (±)-10 gewinnt man aus dem Salz (±)-7b als bei 115 - 118 °C schmelzende Kristalle in 86 % Ausbeute.

Rein statistisch erhält man so beim Einsatz von (±)-7b, das zu je 50 % aus dem Racemat (+)-7b/(−)-7b und meso-7b besteht, gemäß Schema 1, Zeilen 1 und 2, verschiedene Formen, die sich ^{31}P-kernresonanzspektroskopisch unterscheiden sollten.

Wie Abb. 2 zeigt, erweisen sich allerdings nur fünf der sechs Phosphorkerne P_1 bis P_6, die in den Isomeren A bis E vertreten sind, als magnetisch nichtäquivalent (anisochron).

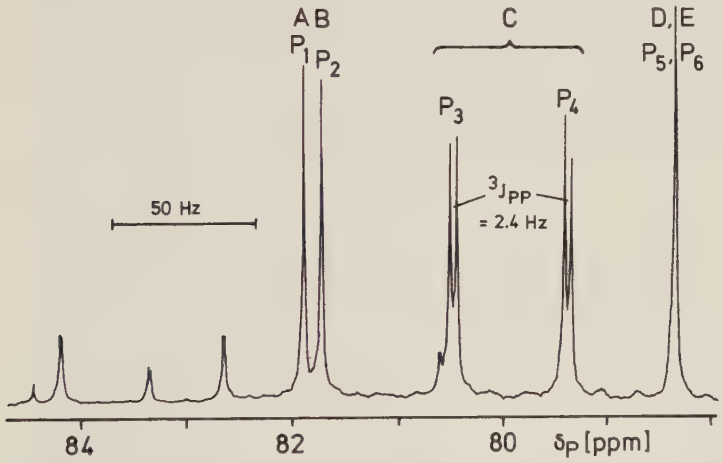
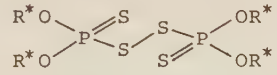


Abb. 2: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum des Disulfans (±)-10 (0.8 %, $CDCl_3$), Symbolisierung gemäß Schema 1

Hierbei ist das Tieffeld-Signal bei δ_P = 81.86 ppm (P_1) der optisch gleichsinnig substituierten Form A zuzuord-

1	Isomer [a]	A	B	C	D	E
2	Vorzeichen der Menthylgruppen R^* in  und entsprechende Phosphorkerne P_i [a]	$^{+}P_1—P_{1}^{+}$ [b]	$^{+}P_2—P_{2}^{-}$	$^{+}P_3—P_{4}^{+}$ [b]	$^{-}P_5—P_{5}^{+}$ trans	$^{-}P_6—P_{6}^{+}$ cis
3	Statistische Verteilung aus dem Edukt (±)-7b mit Racemat/meso = 1:1	1	1	4	1	1
		4		[c]	4	
4	Berechnete Verteilung aus (±)-7b mit Racemat/meso = 55:45	1.21	1.21	3.96	0.81	0.81
		4.40			3.60	
5	Gefundene Verteilung	1.42	1.12	3.67	1.79	
		4.38			3.62	

Schema 1 : Zu erwartende Isomere A - E des Disulfans (±)-10, ihre statistische Verteilung und ^{31}P-NMR-spektroskopisch ermittelte Häufigkeiten. [a] vgl. Abb. 2; [b] nur eine der enantiomeren Formen, deren entsprechende P-Kerne isochron sind, ist hier vorgestellt; [c] die durchbrochene Linie differenziert zwischen optisch gleichsinnig und ungleichsinnig substituierten ^{31}P-Kernen bzw. deren Intensitäten

nen, denn die Intensität dieses Signals wächst nach Zugabe von optisch aktivem Disulfan (–)-10 deutlich an. Die intensitätsgleichen Dubletts bei δ_P = 80.43 bzw. 79.32 ppm (J = 2.4 Hz) entsprechen den nur im Isomer C gleichzeitig vertretenen anisochronen Kernen P_3 und P_4.

Die in Schema 1 und Abb. 2 getroffene Zuordnung der anderen Signale bei δ_P = 81.69 ppm (P_2) bzw. bei δ_P = 78.29 ppm (P_5, isochron mit P_6) erscheint im Rahmen einer Hochfeldverschiebung, die mit der Asymmetrie des jeweils beobachteten Phosphoratoms zunimmt, vernünftig. Im Isomer C des Disulfans (±)-10 ist die Kopplungskonstante zu ^3J(PSSP) = 2.4 ± 0.2 Hz meßbar, dagegen wurden an bisher beschriebenen Verbindungen mit dem Strukturelement P-S-S-P durch die Identität dieser Phosphorkerne keine Kopplungskonstanten dieser Art ermittelt.

Vergleicht man die Summe der Signalintensitäten der Phosphoratome P_1 bis P_3 mit der von P_4 bis P_6 gemäß Schema 1, Zeile 5, so entspricht das gefundene Verhältnis von 4.38 : 3.62 demjenigen, das man bei einer nichtstatistischen Racemat/meso-Verteilung der beiden Formen im Edukt (±)-7b von 55 : 45 erwarten sollte (Schema 1, Zeile 4).
Hiermit wird die in Kap. 1.1 angedeutete Bevorzugung der optisch gleichsinnigen Phosphorsubstitution in (±)-7b erhärtet.

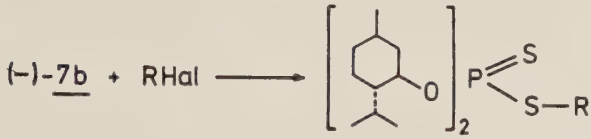
Die Verteilung der einzelnen Isomeren A - E im Disulfan (±)-10 unterscheidet sich nur wenig von der berechneten Verteilung, wie sie aus (±)-7b mit dem Racemat/meso-Verhältnis von 55 : 45 hervorgehen sollte (Schema 1, Zeilen

4 und 5). In Anbetracht der bereits erwähnten Unsicherheit bei der Intensitätsbestimmung einzelner Signale kann jedoch auch aus diesem Befund nicht zuverlässig auf eine Diastereoselektivität der Reaktion nach Gl. 4 geschlossen werden.
Fest steht jedoch eine beträchtliche Anisochronie der beobachteten P-Kerne, die sich in dem weiten δ_P-Bereich von 81.86 bis 78.29 ppm widerspiegelt und damit einen starken Einfluß der sperrigen, chiralen Menthylgruppen auf die unterschiedliche Abschirmung des Phosphors in den einzelnen Isomeren aufzeigt.

Neben den in Schema 1 genannten Signalen treten im Spektrum von (±)-10 vier weitere Dubletts mit J ≈ 0.75 Hz sowie ein Singulett bei δ_P = 84.19, 83.34, 82.62, 80.51 bzw. 84.45 ppm auf, deren Intensitäten insgesamt 9 % aller Signale betragen (Abb. 2).
Der Anteil dieser Spezies verringert sich nur wenig nach Umkristallisation, die eine Abreicherung der „symmetrischen" Isomeren A und B sowie eine Anreicherung der schwerlöslichen Anteile D und E zur Folge hat.
Vermutlich handelt es sich bei diesen Beimengungen um Disulfan-Isomere bisher noch ungeklärter Natur, deren Bildung offenbar an die Diastereomerie gebunden ist, denn in analoger Arbeitsweise gewonnenes (−)-10 zeigt im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum diese Begleitsignale nicht. Hier tritt, wie bereits erwähnt, im gesamten Bereich nur ein einziges Signal auf.

1.3 S-Methyl- und S-sec-Butyl-O,O'-di-(-)-menthyldithiophosphat $(RO)_2P(S)SR'$

Die S-Alkylester des O,O'-Di-(-)-menthyldithiophosphats (-)-7 erhält man in bekannter Weise [4,5,15] durch Umsetzung von überschüssigem Alkylhalogenid mit dem Tributylammoniumsalz (-)-7b nach Gl. 5.



Gl. 5

(-)-12a : R = CH_3

(-)-12b : R = $CH(CH_3)C_2H_5$

Der S-Methylester (-)-12a entsteht mit 90 % Ausbeute in farblosen glänzenden Blättchen vom Schmp. 55 - 56 °C.

Der S-sec-Butylester (-)-12b resultiert mit praktisch quantitativer Ausbeute als farbloses Öl, das unterhalb 0 °C langsam kristallisiert.

Letzterer sollte in den diastereomeren Formen

$[(-)\text{-MenO}]_2P(S)S\text{-}(+)\text{-sec-Butyl}$ und
$[(-)\text{-MenO}]_2P(S)S\text{-}(-)\text{-sec-Butyl}$
(Men : Menthyl)

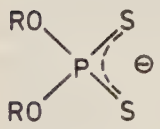
entstehen, die jedoch $^{31}P\{^1H\}$-NMR-spektroskopisch nicht

unterscheidbar sind; denn für (–)-12b wie auch für (–)-12a wurde nur ein einzelnes Signal bei δ_p = 92.3 ppm bzw. 92.5 ppm beobachtet.

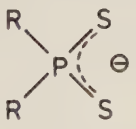
2. Bis-[O,O'-di-(–)-menthyl- bzw. Bis-[O,O'-di-(+)-menthyldithiophosphato]-Komplexe $(RO)_2P(S)SM/_n$

Planar-quadratische Metall(II)-chelate mit achiralen Liganden geben im allgemeinen keinen Anlaß zur Enantiomerie. Dagegen werden bei der Komplexbildung mit chiralen oder optisch aktiven Liganden Diastereomere und/oder Enantiomere erzeugt, wobei die Symmetrie der Chelatbildner von ausschlaggebender Bedeutung ist [18-20].

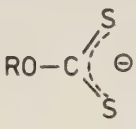
Nickel(II)-, Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe mit Dithiosäureliganden wie Dithiophosphat 13a, Dithiophosphinat 13b, Xanthogenat 13c und Dithiocarbamat 13d enthalten den planar-quadratischen $M^{II}S_4$-Chromophor mit zwei



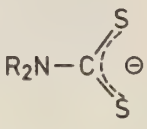
13a



13b



13c



13d

viergliedrigen Chelatringen.

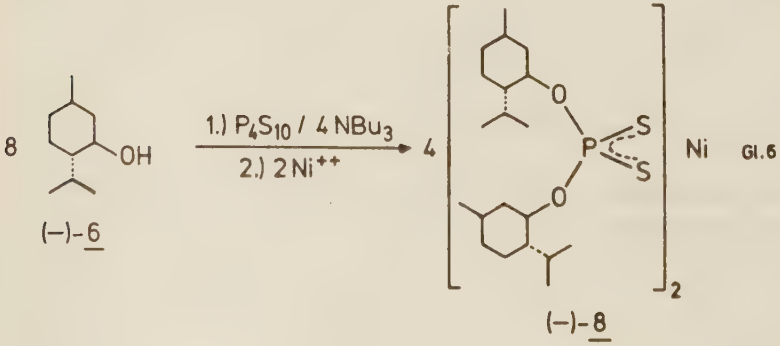
Chiralität wird in diesem Falle nur durch chirale Liganden hervorgerufen.

Optisch aktive Komplexe letzterer Art sind bisher in nur wenigen Fällen [21,22] mit Liganden der Formen 13c und 13d beschrieben worden.
Mit der Darstellung und Strukturaufklärung des $(-)_{579}$-Bis-[(S)-(+)-O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphato]nickel(II) (S,S)-5 wurde kürzlich [10-12] erstmals ein chiraler planar-quadratischer Metallkomplex des Typs 13a näher untersucht. Hier besitzt der Ligand eine axiale Chiralität.

2.1 Bis-[O,O'-di-(-)-menthyldithiophosphato]nickel(II) und -palladium(II)

Ausgehend von dem preiswerten, in konstanter optischer Reinheit erhältlichen (-)-Menthol (-)-6 wurde nunmehr durch die wenig aufwendige Ein-Topf-Synthese des Bis-[O,O'-di-(-)-menthyldithiophosphato]nickel(II) (-)-8 ein zweiter Vertreter dieser optisch aktiven planar-quadratischen Dithiophosphato-Komplexe zugänglich (Gl. 6).

Versetzt man in situ die nach Gl. 3 (vgl. Kap. 1.1) aus



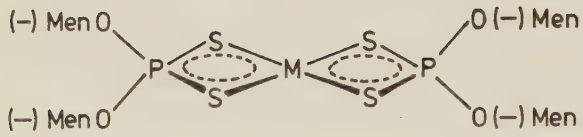
Gl.6

(−)-Menthol, P_4S_{10} und Tributylamin erhaltene Reaktionslösung mit Eisessig und Nickel(II)-acetat, so fällt der Komplex (−)-8 spontan mit ca. 90 % Ausbeute in Form schwarzvioletter Kristalle an, die nach Umkristallisation aus n-Heptan bei 192 - 193 °C unter Zersetzung schmelzen.

Diamagnetismus und Elektronenspektrum [$\bar{\nu}_1$ = 14500 cm^{-1} (ε = 82 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), $\bar{\nu}_2$ = 19100 cm^{-1} (105) und $\bar{\nu}_3$ = 25400 cm^{-1} (904)] bestätigen die planar-quadratische Koordinationsgeometrie dieser Verbindung[3,23-28]. Sie weist nur ein einziges $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Signal bei δ_P = 87.0 ppm auf, das hinsichtlich seiner Lage mit dem beim Bis-[O,O'-diisopropyldithiophosphato]nickel(II) (δ_P = 89.0 ppm)[17] beobachteten Singulett weitgehend übereinstimmt.

Der Komplex wird von Wasser praktisch nicht benetzt: er ist daher sehr beständig auch in wäßrig/alkoholischen Medien. Selbst durch kurzes Kochen in Ethanol/konz. HCl 9 : 1 sowie in Ethanol/konz. NH_3 9 : 1 ist keine Zersetzung feststellbar.

In Hinblick auf eine in Betracht gezogene Verwendung als trennaktives Adsorbens in der Chromatographie sind das Löslichkeitsverhalten und die thermische Belastbarkeit des Komplexes (−)-8 von Bedeutung.
Die spärliche Löslichkeit des Nickel(II)-Komplexes (−)-8 wie auch des Palladium(II)-analogen (−)-14 (s.S. 25) in niederen Alkoholen und in Aceton steht im Gegensatz zu allen anderen dargestellten Verbindungen der Dimenthyldithiophosphat-Reihe.



(–)-8 : M = Ni

(–)-14 : M = Pd Men: Menthyl

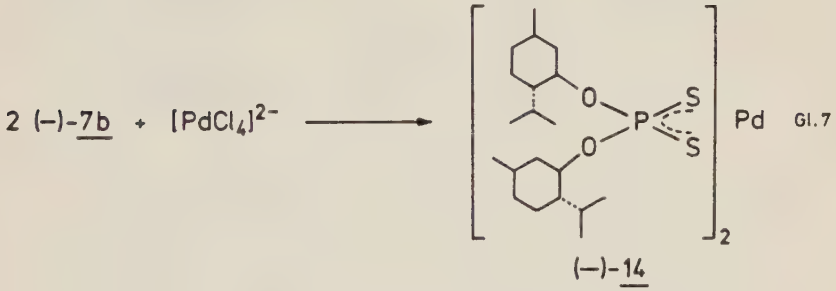
In den wenig flüchtigen, gaschromatographisch verwendeten flüssigen Phasen Squalan, Trikresylphosphat und Silicon OV-7 löst sich (–)-8 in der Hitze mit braun-violetter Farbe, nach 1 - 2 Tagen bei Zimmertemperatur bilden sich die violetten Kristalle zurück.

Die Flüchtigkeit einiger Dithiophosphato- und Dithiophosphinatokomplexe des Nickel(II) und anderer Übergangsmetalle wurde u.a. durch ihre gaschromatographische Trennung bzw. Destillierbarkeit [29] nachgewiesen. Im Gegensatz dazu zeigen Sublimationsversuche bei 0.1 mbar, daß (–)-8 und auch der Cobalt(III)-Komplex (+)-24 (vgl. Kap. 4.1) unterhalb ihrer Schmelzpunkte nicht flüchtig sind. Dieser Befund kann den im Vergleich zu leichteren Dithiophosphato-Chelaten hohen Molmassen von 870 bzw. 1276 dieser Komplexe zugeschrieben werden.

Erhitzt man (–)-8 im Vakuum auf Temperaturen über seinem Schmelzpunkt von 192 - 193 °C, so erhält man als Spaltprodukte Schwefelwasserstoff, vier Menthen-Isomere sowie Menthylmercaptan, die naßchemisch bzw. durch GC-MS-Kopplung

trenn- und nachweisbar sind.
Dies steht im Einklang mit der bei thermischer Zersetzung von Bis-[O,O'-dialkyldithiophosphato]zink-Komplexen beobachteten Olefin-Bildung[3].

Aus alkoholischen warmen Lösungen des Salzes (–)-7b fällt bei Zugabe einer Lösung von Palladium(II)-chlorid in Salzsäure mit praktisch quantitativer Ausbeute Bis-[O,O'-di-(–)-menthyldithiophosphato]palladium(II) (–)-14 (Gl. 7) als voluminöser, orangefarbener Nieder-



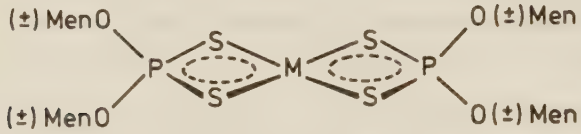
(–)-14 Gl. 7

schlag aus, der nach Umkristallisation aus Hexan tieforange prismatische Tafeln vom Schmp. 198 - 199 °C bildet.

Dieser in seinem Löslichkeitsverhalten dem Nickel(II)-Analogen (–)-8 ähnliche Komplex erweist sich aufgrund seines Diamagnetismus sowie des UV-Absorptionsmaximums bei $\bar{\nu}$ = 21300 cm^{-1} (ε = 244 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) als planar-quadratisch[30-32].

2.2 Diastereomeres Bis-[O,O'-di-(±)-menthyldithiophosphato]nickel(II) und -palladium(II)

Bei der Bildung des Disulfans (±)-10 wie auch des Nickelkomplexes (±)-8, der in Analogie zu (−)-8 mit 87 % Ausbeute aus (±)-7b erhalten wird, tritt eine Häufung chira-



(±)-8 : M = Ni
(±)-14 : M = Pd

Men : Menthyl

ler Strukturelemente auf, die zur Diastereoselektivität Anlaß geben kann.

Der diamagnetische Komplex (±)-8 entspricht mit seinem UV-Vis-Spektrum dem optisch aktiven Pendant (−)-8, unterscheidet sich jedoch von diesem im wesentlichen durch den deutlich erniedrigten Schmelzpunkt (133.5 - 136.5 °C gegenüber 192 - 193 °C) und durch eine höhere Löslichkeit in Methanol.

Wie bei dem Disulfan (±)-10, das die in Schema 1 skizzierten, identifizierbaren Isomeren bildet, sind für (±)-8 fünf unterschiedliche Spezies A bis E (vgl. Kap. 1.2) mit sechs anisochronen P-Kernen zu erwarten.
Im Gegensatz zum Disulfan ist jedoch bei dem kinetisch labilen Komplex mit schnellem Ligandenaustausch [33-35] zu rechnen, so daß - wie im Komplexbildner (±)-7b - im

Extremfall nur zwei $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Signale für optisch gleichsinnig bzw. ungleichsinnig substituierte P-Atome zu beobachten wären.

Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum von (±)-8 weist allerdings drei Singuletts bei δ_P = 87.53, 87.48 und 87.37 ppm im Intensitätsverhältnis 65 : 30 : 5 auf, deren Frequenzdifferenzen $\Delta\nu$ = 1.9 bzw. 3.7 Hz ± 0.5 Hz betragen (Abb. 3).

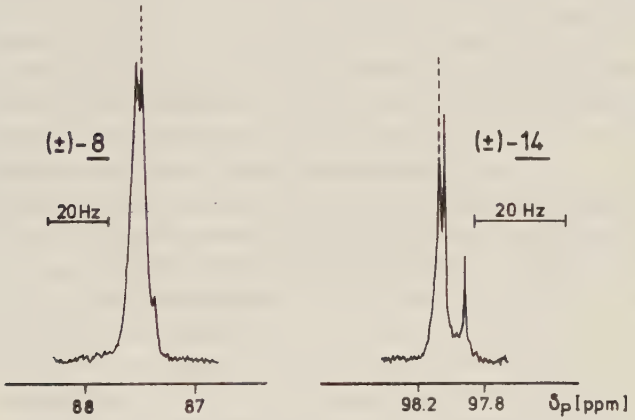


Abb. 3 : $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren des Ni(II)-Komplexes (±)-8 und des Pd(II)-Komplexes (±)-14 (——) sowie nach Zusatz der optisch aktiven Analoga (−)-8 bzw. (−)-14 (---)

Von diesen Signalen ist das mittlere bei δ_P = 87.48 ppm einem Isomeren mit optisch gleichsinnig substituierten P-Atomen zuzuordnen, denn die Intensität dieses Signals wächst durch Zugabe von optisch aktivem (−)-8 deutlich an.

Das eng benachbarte Signal ähnlicher Intensität bei δ_P = 87.53 ppm läßt sich damit nun Phosphato-Liganden

mit optisch verschiedenen Substituenten zuordnen, denn aus dem im Chelatbildner (±)-7b ursprünglich vorliegenden Racemat/meso-Verhältnis von ca. 1 : 1 (vgl. Kap. 1.1) folgt eine entsprechende Relation in (±)-8.

Der oben diskutierte Ligandenaustausch erfolgt offenbar relativ langsam zur NMR-Zeitskala, wie durch das dritte, vergleichsweise schwache Signal bei δ_P = 87.37 ppm gezeigt wird. Eine Zuordnung dieses Singuletts kann derzeit noch nicht getroffen werden.

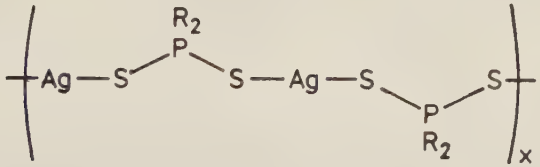
Der optisch inaktive, diamagnetische Palladium(II)-Komplex (±)-14 entsteht in 89 % Ausbeute aus angesäuerten Ethanol-Lösungen von (±)-7b und $PdCl_2$. Sein tieferer Schmelzpunkt von 145 - 149 °C und die bessere Löslichkeit in niederen Alkoholen unterscheiden den Komplex von seinem optisch aktiven Analogen (−)-14; eine Korrelation, die ja auch beim (±)-8/(−)-8-Paar festgestellt worden war.
Wie Abb. 3 zeigt, ist das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum von (±)-14 ähnlich dem des Nickel-Komplexes (±)-8. Von den drei Singuletts bei δ_P = 98.09, 98.06 und 97.94 ppm, die um 1.1 Hz bzw. 4.5 ± 0.1 Hz getrennt erscheinen, wächst auf Zugabe von optisch aktivem (−)-14 das Tieffeld-Signal bei δ_P = 98.09 ppm, das somit dem optisch gleichsinnig substituierten P-Kern zugeordnet wird. Dieses Signal ist wie im Spektrum von (±)-8 von mittlerer Intensität und stützt mit dieser Übereinstimmung die strukturelle Ähnlichkeit der planar-quadratischen Komplexe (±)-8 und (±)-14.

Die gegenüber dem Disulfan (±)-10 geringere Zahl von $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Signalen der Ni(II)- und Pd(II)-Komplexe, das Fehlen meßbarer P-P-Kopplungen sowie die bedeutend engeren δ_P-Bereiche lassen auf eine verringerte Wechselwirkung der weiter entfernten P-Kerne in den Komplexen schließen.

Daneben können auch die im vorstehenden erwähnten Ligandenaustauschprozesse die Signalanzahl verringern.

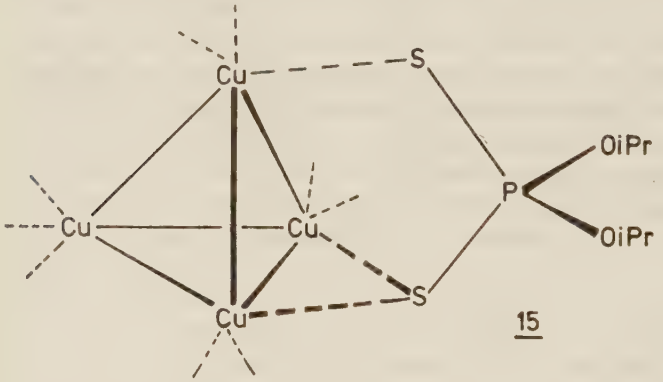
2.3 Oligomeres [O,O'-Di-(-)-menthyldithiophosphato]-silber(I)

Silber(I)-dithioligand-Komplexe treten ausschließlich als Oligomere oder Polymere auf [36]. Die demnach bei Chelatisierung mit O,O'-Di-(-)-menthyldithiophosphat zu erwartende Kumulation chiraler Gruppen am Silber(I) ließ die Untersuchung dieses Komplexes zum Zwecke späterer chiraler Olefin-Trennungen interessant erscheinen.
Nach KUCHEN und MAYATEPEK [37] ist die äußerst geringe Löslichkeit von Ag(I)-dialkyldithiophosphinaten auf ihren linear-polymeren Charakter zurückzuführen. Diese Komplexe



konnten mit Erfolg als stationäre Phase zur gaschromatographischen Trennung von Olefinen eingesetzt werden [2d]. Die den Dithiophosphor-Chelaten verwandten Dithiocarbamato-Komplexe des Silber(I) $[(R_2NCS_2)Ag]_n$ streben nach kryoskopischen und ebullioskopischen Untersuchungen von ÅKERSTRÖM einen Assoziationsgrad $\bar{P}$ von 6 an [38]; im Falle des Dipropyldithiocarbamats wurde durch Röntgenstrukturanalyse ein Hexameres nachgewiesen, in dem ein verzerrt-oktaedrischer Ag_6-Cluster von sechs Liganden chelatisiert wird [39a].

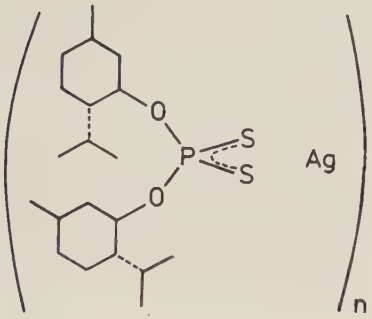
Das in seinem chemischen Verhalten dem Silber(I) nahestehende Kupfer(I) zeigt in seinen Dithioligand-Komplexen den bevorzugten Assoziationsgrad $\overline{P} = 4$, wie im Arbeitskreis W. KUCHEN an Dithiophosphinaten und Dithiophosphaten des Cu(I) osmometrisch gefunden wurde [37]. HESSE [39b] ermittelte die tetramere Natur des Diethyldithiocarbamato-kupfer(I), $[(Et_2NCS_2)Cu]_4$. Auch das O,O'-Diisopropyldithiophosphato-kupfer(I) [40] 15 kristallisiert als tetraedrischer Cu_4-Cluster, der



15

als diskrete Spezies von vier Chelatliganden derart umgeben ist, daß jeweils ein S-Atom an 2 Cu-Atome und das zweite Chelat-S-Atom an ein drittes Cu-Atom koordiniert ist. Dadurch wird eine sechszählige Koordinationsgeometrie des Kupfers erreicht, wobei sich einige der Cu-Cu-Bindungen dem im Metall vorliegenden Atomabstand nähern.

Der als potentielles Agens zur chromatographischen Trennung chiraler Olefine synthetisierte Komplex O,O'-Di-(–)-menthyldithiophosphato-silber(I), (–)-16 ist in 90 % Ausbeute aus äquivalenten Mengen Silber-



(–)-16

nitrat und (–)-7b in wäßrigem Ethanol als farbloses, feinteiliges Pulver isolierbar, das sich außergewöhnlich gut in Pyridin, Benzol und Cyclohexan löst. Nach Eindunsten einer konzentrierten Pyridin-Lösung erhält man (–)-16 in Form farbloser Kristallnadeln, die sich bei 212.5 °C schlagartig zersetzen. Unterhalb dieser Temperatur wird der Komplex nicht merklich verändert, bei Raumtemperatur ist er als Silber(I)-verbindung außergewöhnlich lichtbeständig : Selbst nach dreitägiger UV-Bestrahlung (CAMAG-Universal-UV-Lampe, 254 mm)

im Abstand von ca. 15 cm ändern sich weder die optische Rotation noch das Aussehen der schneeweißen Kristalle.

Zur Klärung der strukturellen Verhältnisse in (–)-16 wurden das $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Spektrum und eine dampfdruck-osmometrische Assoziationsgrad-Bestimmung herangezogen. Wie auch das verwandte $[(iPrO)_2P(S)SAg]$ [17] (δ_P = 102.84 ppm) weist (–)-16 in seinem $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Spektrum nur ein einzelnes Signal bei δ_P = 103.95 ppm auf und indiziert damit das Vorliegen nur einer Bindungsweise der Dithiophosphato-Gruppierungen.
Die chemische Verschiebung von (–)-16 liegt zwischen der des Palladium(II)-Komplexes (–)-14 von δ_P = 98.4 ppm und der der Salze (–)-7a und (–)-7b von $\delta_P \approx$ 108 ppm; die in (–)-16 vorliegenden Ag-S-Verknüpfungen sind deshalb weder mit reinen Chelatbindungen noch mit einer ionischen Formulierung zu vereinbaren.

Osmometrischen Bestimmungen zufolge unterliegt der Silber(I)-Komplex (–)-16 in Toluol bei 45 °C einer sukzessiven Oligomerisierung zu $(AgL)_n$, L : [(–)-Menthyl-O]$_2$P(S)S, die bei höheren Konzentrationen einem Grenzwert von $n = \overline{P} = 4$ zustrebt (Abb. 4).

Aufgrund der in vielen Fällen beobachteten Neigung der Dithioligand-Silber(I)-Komplexe zur Oligomeren-Neigung wird für die Struktur des (–)-16 in konzentrierten Lösungen wie auch im Kristall ein Tetrameres mit verzerrt-tetraedrischer Ag_4-Cluster-Einheit vorgeschlagen, so wie sie im Kupfer(I)-Komplex 15 vorliegt.

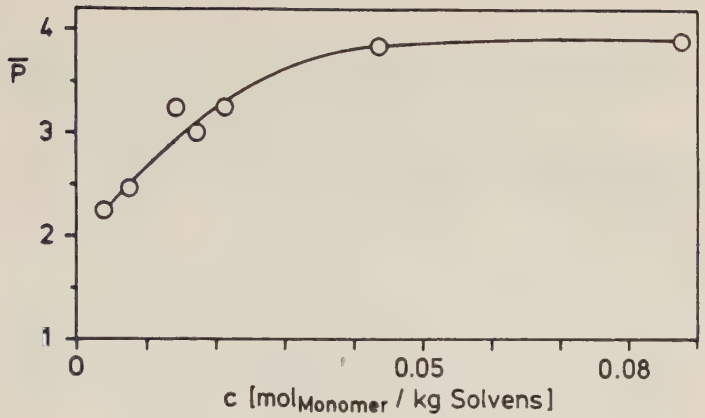


Abb. 4 : Assoziationsgrad $\overline{P} = \overline{M}/M_{monomer}$ des Silber(I)-Komplexes (−)-16 in Abhängigkeit von der Molalität (bezogen auf das Monomere) in Toluol bei 45 °C

Das FD-Massenspektrum des Komplexes (−)-16 erhärtet mit Signalen, die den Fragmenten

Ag_4L_3 und AgL_2 L: $[(-)\text{-Menthyl-O}]_2P(S)S$

entsprechen, den oligomeren Charakter dieses Komplexes, obwohl ein Molekülion der Formel Ag_4L_4 nicht beobachtet wird.

3. Enantioselektive reversible Adduktbildung an Bis-[O,O'-di-(-)-menthyldithiophosphato]nickel(II)

3.1 Zur Adduktbildungstendenz des Bis-[O,O'-di-(-)-menthyldithiophosphato]nickel(II) mit Lewis-Basen

Planar-quadratische Nickel(II)- und tetraedrische Cobalt(II)- bis-(dithioligand)-Komplexe sind als koordinativ ungesättigte Systeme dafür bekannt, daß sie unter Aufweitung ihrer Koordinationssphäre zahlreiche Lewis-Basen reversibel anzulagern vermögen. Hierbei bilden sich Diaddukte pseudooktaedrischer Geometrie [2,3].

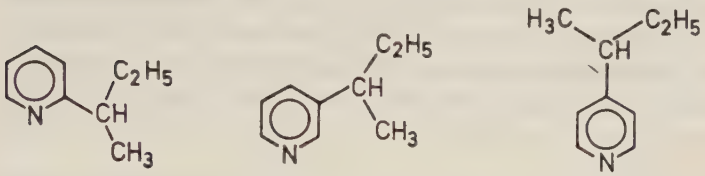
Diese Reaktion der Dithiophosphato- und Dithiophosphinato-Komplexe führt in aller Regel über ein pentakoordiniertes Monoaddukt [41-46]; für einen einzähnigen Basenliganden B gelten Gl. 1a und 1b.

Einschränkungen in der Adduktbildungsneigung sind nicht nur durch eine verminderte Donatorqualität der verwendeten Base, sondern auch durch eine sterisch anspruchsvolle Umgebung des Donatoratoms gegeben [2c,41,45-47]. Dieses Verhalten, das an Komplexen des Typs 1 beim Einsatz von tertiären und sekundären Aminen sowie von 2-Picolin beschrieben wurde, zeigt der optisch aktive Nickel(II)-Komplex (-)-8 in besonders deutlicher Weise.

Qualitative Betrachtungen an Dreiding- und Kalottenmodellen des Komplexe (-)-8 demonstrieren, daß durch die vier flexiblen, raumgreifenden Menthylsubstituenten

die Annäherung eines bzw. zweier Lewis-Basen-Moleküle an das Nickel-Zentralion eingeschränkt ist.

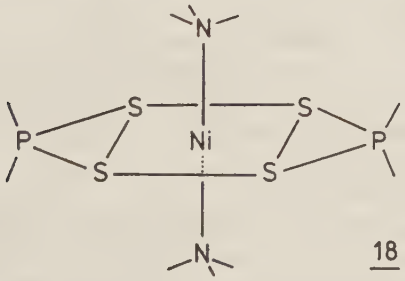
Wie Versuche zeigen, erhält man aus dem violetten (−)-8 und 3- oder 4-sec-Butylpyridin grüne Lösungen,



α-17 : 2- β-17 : 3- γ-17 : 4-

sec-Butylpyridin

deren Elektronenspektren mit Maxima bei $\bar{\nu}$ = 9000 cm^{-1} (ε = 17 $l \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$) und 14500 cm^{-1} (ε = 15) für das Vorliegen eines pseudooktaedrischen NiS_4N_2-Chromophors vom Typ 18 sprechen.



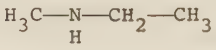
18

Aus diesen Lösungen können die Diaddukte durch Methanol kristallin ausgefällt werden. Die tiefgrünen Kristallisate setzen beim Erwärmen die addierten Basen wieder quantitativ frei. Zurück bleibt der unveränderte Ausgangs-

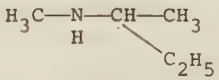
komplex (–)-8 (vgl. Kap. 3.2).

Im Gegensatz zu den 3-sec-Butyl- und 4-sec-Butylverbindungen tritt zwischen (–)-8 und 2-sec-Butylpyridin α-17 keine Reaktion ein. (–)-8 löst sich zwar in heißem α-17, aus der Lösung kristallisiert der Komplex jedoch wiederum unverändert aus. Darüber hinaus ist die erkaltete Aminphase farblos und enthält damit weder (–)-8 noch Addukt. Das sterisch abgeschirmte Donatoratom N ist in dieser Base folglich zur Ausbildung einer koordinativen Ni—N-Bindung nicht imstande.

Tertiäre aliphatische Amine werden selbst in hohem Überschuß nicht an (–)-8 angelagert.
Sekundäre Amine ergaben manchmal mit (–)-8 Monoaddukte, so z. B. das Amin 19a.



19a



19b

19b hingegen reagiert nicht in diesem Sinne, vermutlich aufgrund der größeren Raumerfüllung der N-Alkylsubstituenten.

Primäre aliphatische Amine werden auch in verdünnter Lösung unter sukzessiver Mono- und Diaddition angelagert, wie der Vergleich der UV-Vis-Spektren (s. Kap. 3.3) mit verwandten Addukten [44,45] nahelegt.

Auch Triorganophosphane, die zur Monoaddukt-Bildung mit Komplexen des Typs 1 neigen[48-50], kombinieren mit (−)-8 in Abhängigkeit von der Natur der P-Substituenten: Während (−)-8 selbst in einer Triphenylphosphan-Schmelze unverändert bleibt, entsteht in 0.006 m Hexan-Lösung mit 0.95 Äquivalenten Tributylphosphan eine intensiv violettblaue Lösung, in der nach Ausweis ihres UV-Maximums bei $\bar{\nu}$ = 17950 cm^{-1} nahezu ausschließlich der quadratisch-pyramidale NiS_4P_2-Chromophor vorliegt[49,50].

3.2 Präparative Enantiomeren-Anreicherung von 4-sec-Butylpyridin und 3-sec-Butylpyridin über ihre Addukte mit Bis-[O,O'-di-(−)-menthyldithiophosphato]nickel(II)

Nachdem somit einiges über das Adduktbildungsvermögen von (−)-8 mit verschiedenen Lewis-Basen ermittelt worden war, konnten wir unserem ursprünglichen Vorhaben nähertreten und Untersuchungen über eine eventuelle Enantioselektivität bei der Adduktbildung von (−)-8 mit racemischen Lewis-Basen durchführen.

Stereoselektive Reaktionen an optisch aktiven Metallkomplexen wurden seit Beginn dieses Jahrhunderts[51] in vielfacher Hinsicht studiert[52-56] (vgl. z.B. Gl. 8). Obwohl eine systematische, umfassende Deutung aller beobachteten Phänomene noch nicht möglich erscheint, sind, was die sterischen Verhältnisse bei der Diastereoselektivität anbetrifft, folgende Parameter von Bedeutung[55]:

a) die Natur der Ligandatome,
b) die Anzahl und Größe der Chelatringe,
c) die Verknüpfungsweise der Chelatringe,
d) die Art, Chiralität und Anordnung der Ligand-Substituenten und
e) die Natur des Metallatoms.

Unter Beachtung dieser Faktoren wurden zahlreiche optisch aktive, oktaedrische Metallkomplexe auf ihr Verhalten bei Ligandensubstitutionsreaktionen hin untersucht. Z.B. wurde gefunden, daß bei der Umsetzung von 20 mit (S)-(+)-1,2-Propylendiamin nach Gl. 8 statt der möglichen acht

$$3\ \underset{20}{[Co\{(-)\text{-}pn\}_2Cl_2]^+} + 3\ (+)\text{-}pn \longrightarrow \qquad \text{Gl. 8}$$

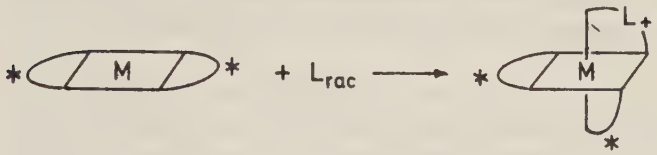
$$\longrightarrow 2\ \underset{\Delta\text{-}21}{\Delta\text{-}(-)\text{-}[Co\{(-)\text{-}pn\}_3]^{3+}} + \underset{\Lambda\text{-}21}{\Lambda\text{-}(+)\text{-}[Co\{(+)\text{-}pn\}_3]^{3+}}$$

(−)-pn : (R)-(−)-1,2-Propylendiamin

Isomeren in diastereoselektiver Weise nur das Δ-(−)-Tris-[(−)-1,2-propylendiamin]cobalt(III) Δ-21 und seine enantiomere Λ-Form mit (+)-1,2-Propylendiamin gebildet werden[52,53].

Dagegen wurden nur relativ selten stereoselektive Anlagerungen von chiralen Chelatliganden an vierfach koordinierte optisch aktive Komplexe beschrieben. In manchen

Fällen erfolgte diese Anlagerung als „oxidative Addition" [52,56-58], in anderen Arbeiten wurde lediglich die Koordinationssphäre von 4 auf 6 unter Beibehaltung der Oxidationsstufe des Metalls aufgeweitet[56,59]. Schematisch lassen sich beide Vorgänge durch Gl. 9 darstellen:



Gl. 9

*(: optisch aktiver Chelatligand

L_{rac} : chiraler (hier: racemischer) Chelatligand

Hierbei bilden sich also Δ- und Λ-Komplexe, die statistisch in äquimolarer Menge entstehen müßten.

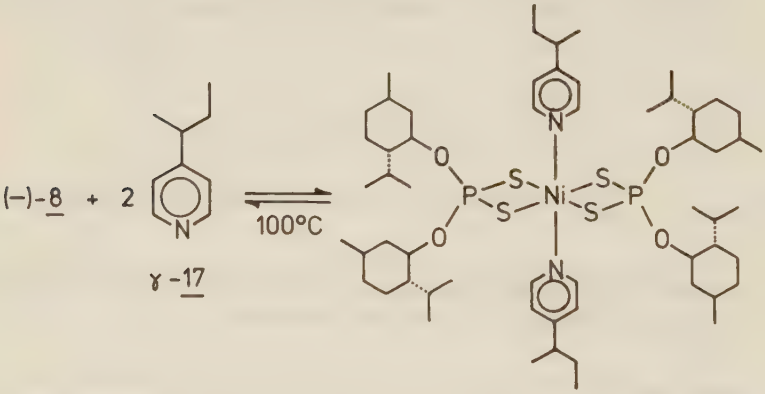
Bei chiralen Chelatliganden *(wird dieses Verhältnis jedoch häufig zugunsten einer dieser beiden Formen verschoben und außerdem entweder die (+)- oder die (−)-Form des dritten Liganden bevorzugt addiert.
Den Vorgang einer derartigen bevorzugten Anlagerung eines Enantiomeren bezeichnen wir im folgenden als „enantioselektive Addition".

In allen Fällen ist die treibende Kraft der diastereoselektiven Reaktionen im gegenseitigen Ausweichen räumlich anspruchsvoller Substituenten der Reaktionspartner

zu suchen.

In Anbetracht dieser Befunde wollten wir daher untersuchen, ob eine ähnliche Diastereoselektivität bei der Anlagerung von racemischem 4-sec-Butylpyridin γ-17 an dem optisch aktiven Nickel(II)-Komplex (−)-8 erfolgt.

Das kristalline grüne Diaddukt Bis-[O,O'-di(−)-menthyl-dithiophosphato]-di-(4-sec-butylpyridin)nickel(II) 22



Gl. 10

22

erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute nach Gl. 10 aus einer Lösung von (−)-8 in überschüssigem γ-17 (Molverhältnis 1 : 5) nach Zugabe von Methanol.
Beim Erhitzen dieses Kristallisats auf ca. 100 °C bei 0.1 mbar wird die addierte Base quantitativ abgegeben und

erweist sich als an rechtsdrehender Form zu e.e.[a] = (10 ± 2) % [60] angereichert.

Der Eingangskomplex (−)-8 wird dabei verlustlos und ohne Minderung der optischen Reinheit zurückgewonnen und kann mit gleicher Aktivität bei weiteren Racemattrennungen eingesetzt werden.
Er zeigt damit alle Charakteristika eines Racemat-spaltungs-Agens.

Die optische Ausbeute des abgegebenen (+)-γ-17 von ca. 10 % läßt sich durch aufeinanderfolgende Additionen und Abspaltungen an (−)-8 um jeweils weitere 10 ± 2 % optische Reinheit steigern, wie Tab. 1 zeigt.

Additions-Spaltungs-Schritt-Nr.	Einsatzmenge γ-17 [g]	Chemische Ausbeute (+)-γ-17 [g]	Optische Ausbeute e.e.[60] (+)-γ-17 [%]
1	12.6	4.65	10.6 ± 2.0 9.8 ± 0.4
2	4.65	1.81	21.3 ± 2.0
3	1.81	0.81	31.2 ± 2.0
4	0.81	0.29	38.6 ± 2.0

Tab. 1 : Steigerung der optischen Ausbeute von (+)-γ-17 in fortlaufenden Additions-/Spaltungsschritten an (−)-8

---

[a] e.e.: optische Ausbeute (enantiomeric excess) =

$$\frac{[\alpha]_\lambda \text{ (gef.)}}{[\alpha]_\lambda \text{ (opt. rein)}} \cdot 100\ [\%]$$

Interessant ist hierbei noch folgende Beobachtung: Setzt man zur Adduktbildung solchen Komplex ein, der aus einer Zerlegung des Addukts stammt, so tritt die Kristallisation des Diaddukts bereits nach kurzem Kontakt mit γ-17 ein, während sie mit frisch dargestelltem (−)-8 nur allmählich nach Zugabe von Methanol erfolgt. Die nunmehr beobachtete spontane Kristallisation des Diaddukts hängt vielleicht mit der Erhaltung einer für die Adduktbildung günstigen Skelettstruktur im regenerierten Komplex (−)-8 zusammen.

Die für 4-sec-Butylpyridin γ-17 beschriebene Methode zur Enantiomeren-Anreicherung ist auch auf das isomere 3-sec-Butylpyridin β-17 anwendbar.
Aus 1 : 5 Äquivalenten (−)-8 und β-17 erhält man mit wäßrigem Methanol das grüne kristalline Bis-[O,O'-di-(−)-menthyldithiophosphato]-di-(3-sec-butylpyridin)nikkel(II) 23, dessen thermische Spaltung bei 100 ± 10 °C und 0.1 mbar in ebenfalls quantitativer Ausbeute (−)-8 und (+)-β-17 von 4.3 ± 0.5 % optischer Reinheit ergibt.

Eine höhere optische Ausbeute von 7.4 ± 0.4 % kann dadurch erzielt werden, daß man das Diaddukt aus einer Suspension von (−)-8 in β-17, Methanol und Wasser bei Zimmertemperatur über zwei Tage verzögert kristallisieren läßt.

Sowohl im Falle des 4-sec-Butylpyridin- als auch des 3-sec-Butylpyridin-Addukts sind aus deren Filtraten durch eintägige Einwirkung von 6 n HCl und Filtration

die angereicherten (−)-Enantiomeren des γ-17 bzw. β-17 als Hydrochloride faßbar.

Die dargelegte Tendenz des optisch aktiven Komplexes (−)-8 zur enantioselektiven Adduktbildung eröffnet in Kombination mit der schonenden Spaltbarkeit der Addukte die Möglichkeit, unter Rückgewinnung des unveränderten (−)-8 chirale Lewis-Basen enantiomer anzureichern. Einzige Bedingung für die Anwendung dieser Methode ist die Kristallisierbarkeit des Addukts.

Ein derartiges Verfahrung zur Racematspaltung war bisher unbekannt.

Sein Nachteil liegt darin, daß zur Erzielung hoher optischer Ausbeuten größere Basenmengen erforderlich sind, da von 5 eingesetzten Äquivalenten nur zwei im Diaddukt fixiert und damit abspaltbar werden.

Nach Verringerung des Molverhältnisses γ-17 : (−)-8 auf 3 : 1 erniedrigt sich die optische Ausbeute des (+)-γ-17 auf 3.0 ± 0.4 %, ein Umstand, der aus dem geringeren Angebot an (+)-γ-17 gegenüber dem Komplex resultiert und sich in einer stärkeren Konkurrenz des Gleichgewichtes nach Gl. 12 äußert.

(−)-8 + 2 (+)-γ-17 ⟶ (−)-8 · 2(+)-γ-17 Gl. 11

(−)-8 + 2 (−)-γ-17 ⟶ (−)-8 · 2(−)-γ-17 Gl. 12

Außerdem ist die geschilderte stufenweise Enantiomeren-Anreicherung recht umständlich. Die Ergebnisse zeigen jedoch, daß (−)-8, wie bereits erwähnt, ein potentielles Agens für

die Trennung racemischer Lewis-Basen ist.
Gelänge es nun, den Komplex über geeignete Haftgruppen an einen unlöslichen Träger zu fixieren, so hätte man möglicherweise ein sehr wirksames Adsorbens zur Verfügung, das die chromatographische Enantiomeren-Trennung racemischer Basen in kontinuierlicher Weise ermöglicht. Eine entsprechende Modifizierung dieses oder ähnlicher Komplexe unter diesem Aspekt soll das Ziel zukünftiger Arbeiten sein.

Erwähnt werden soll noch, daß 4- und 3-sec-Butylpyridin bisher nicht durch herkömmliche Racematspaltungsmethoden getrennt wurden. Vielmehr wurden ihre Enantiomeren durch Pyridin-Ringschluß aus optisch aktiven acyclischen Verbindungen synthetisiert [60]. Die spezifischen Drehungen von $[\alpha]_D$ = + 20.2 ° bzw. + 27.0 ° a) für (+)-γ-17 und (+)-β-17 dienten in dieser Arbeit als Referenz für die Angabe der optischen Ausbeuten der aus den Additionszyklen gewonnenen Amine.

3.3 UV-Vis-spektroskopische Messungen an optisch aktiven, diastereomeren Komplex-Addukten mit α-Methylbenzylamin, 3-Aminomethylpinan und Ephedrin

Die enantioselektive Adduktbildung chiraler Lewis-Basen an dem optisch aktiven Nickelkomplex (−)-8 kann auch im Falle primärer Amine durch UV-Vis-Spektroskopie im Bereich der d-d-Übergänge nachgewiesen werden.
Diese stufenweise enantioselektive Addition läßt sich

a) Wir folgen hier dem allgemeinen Gebrauch und geben spezifische und molare Rotationen [α] bzw. [M] in Grad (°) an.

durch unterschiedliche Stabilitätskonstanten β_2 für die Gl. 13 bis 16 ausdrücken.

$$M^* + B^R \rightleftharpoons M^* B^R \qquad \text{Gl. 13}$$

$$M^* B^R + B^R \rightleftharpoons M^* B^R{}_2 \qquad \text{Gl. 14}$$

$$M^* + B^S \rightleftharpoons M^* B^S \qquad \text{Gl. 15}$$

$$M^* B^S + B^S \rightleftharpoons M^* B^S{}_2 \qquad \text{Gl. 16}$$

M^* : (−)-8

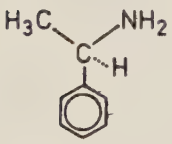
B^R, B^S : enantiomere, primäre Amine

$$\beta^R{}_2 = \frac{[M^* B^R{}_2]}{[M^*][B^R]^2} \qquad \text{Gl. 17}$$

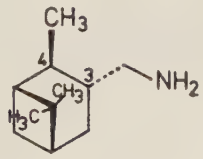
$$\beta^S{}_2 = \frac{[M^* B^S{}_2]}{[M^*][B^S]^2} \qquad \text{Gl. 18}$$

$$\beta^R{}_2 \neq \beta^S{}_2$$

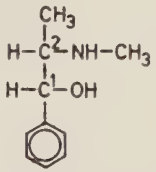
Lösungen des Komplexes (−)-8 mit (R)-(+)-α-Methylbenzylamin [(R)-(+)-MBA] bzw. mit (S)-(−)-MBA



(R)-(+)-MBA



(3R)-(−)-AMP



(1R,2S)-(−)-Ephedrin

zeigen bei gleichen Initialkonzentrationen unterschiedliche Extinktionen ihrer d-d-Banden. Diese durch die Diastereomerie der Addukte verursachten Extinktionsdifferenzen variieren mit steigenden Molverhältnissen Amin/Komplex, wobei der Trend jedoch konstant bleibt. (Abb. 5).

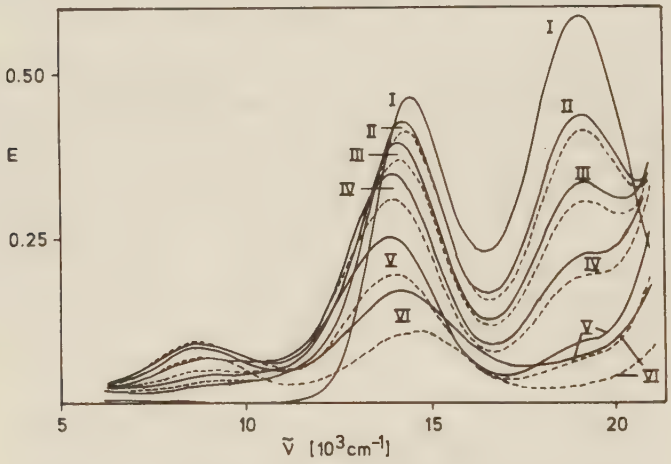


Abb. 5 : UV-Vis-Spektren von $5.767 \cdot 10^{-3}$ m Cyclohexan-Lösungen von (−)-8 in verschiedenen molaren Verhältnissen mit (S)-(−)-MBA (———) bzw. (R)-(+)-MBA (----): 1 : 0 (I), 1 : 4.35 (II), 1 : 8.70 (III), 1 : 17.4 (IV), 1 : 37.7 (V) und 1 : 174 (VI) (Schichtlänge 1 cm)

Sinngemäße Verhältnisse werden auch bei den Spektren mit den Enantiomeren des 3-Aminomethylpinans (3-AMP) sowie mit denen des Aminoalkohols Ephedrin angetroffen, wie die Abb. 6 bzw. 7 zeigen.

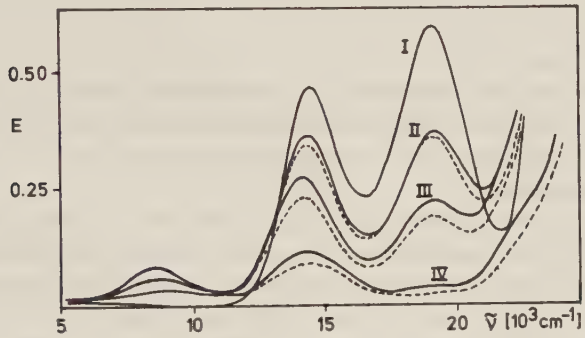


Abb. 6 : UV-Vis-Spektren von $5.767 \cdot 10^{-3}$ m Cyclohexanlösungen von (−)-8 in verschiedenen Molverhältnissen mit (3S)-(+)-3-AMP (——) bzw. (3R)-(−)-3-AMP (----): 1 : 0 (I), 1 : 1.04 (II), 1 : 2.08 (III), 1 : 4.16 (IV) (Schichtlänge 1 cm)

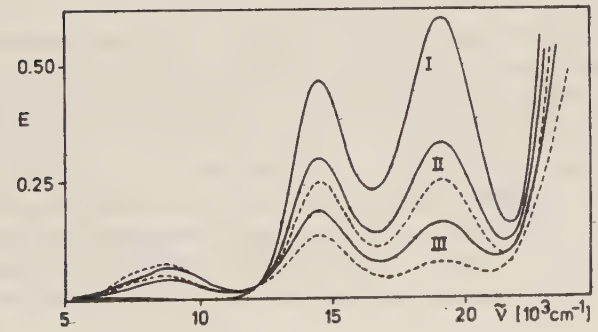


Abb. 7 : UV-Vis-Spektren von $5.767 \cdot 10^{-3}$ m Cyclohexan-Lösungen von (−)-8 in verschiedenen Molverhältnissen mit (1S,2R)-(+)-Ephedrin (———) bzw. (1R,2S)-(−)-Ephedrin (----): 1 : 0 (I), 1 : 1.674 (II), 1 : 3.347 (III) (Schichtlänge 1 cm)

Die Extinktion des d-d-Übergangs bei $\bar{\nu}$ = 19000 cm^{-1}, der dem planaren Komplex (−)-8 zuzuordnen ist, verringert sich in Gegenwart der genannten Amine als Folge zunehmender Entstehung von pyramidalen bzw. oktaedrischen Mono- und Diaddukten.
Dieser Elektronenübergang wird in den Tab. 2 bis 4 als Referenzbande gewählt, da diese im Spektrum relativ entfernt ist von Flanken anderer Absorptionen, die sich ihrerseits durch die in den Gleichgewichten nach Gl. 13 bis 16 vertretenen Spezies M^*, M^*B und M^*B_2 stark überlagern und dadurch eine quantitative Auswertung erschweren [43-45, 46b].

Wie die Tab. 2 bis 4 zeigen, weisen die Addukte mit den Enantiomeren (R)-(+)-MBA, (3R)-(−)-3-AMP und (1R,2S)-(−)-Ephedrin die jeweils geringeren Extinktionen der Bande bei $\bar{\nu}$ = 19000 cm^{-1} auf.

Konfiguration des α-MBA	Molverhältnis α-MBA/(−)-8					
	1 : 0	4.35	8.69	17.40	36.76	174.0
(R)-(+)	0.577	0.410	0.302	0.190	0.057	0.025
(S)-(−)	0.577	0.434	0.332	0.223	0.078	0.070

Tab. 2 : Extinktionen E der Absorptionsbande von (−)-8 bei $\bar{\nu}$ = 19000 cm^{-1} ($c = 5.767 \cdot 10^{-3}$ m, Cyclohexan) in Gegenwart von (R)-(+)- bzw. (S)-(−)-MBA (Schichtlänge 1 cm)

Konfiguration des 3-AMP	Molverhältnis 3-AMP/(−)-8				
	1 : 0	1.04	2.08	4.16	10.4
(3R)-(−)	0.577	0.353	0.185	0.022	0.012
(3S)-(+)	0.577	0.365	0.219	0.035	0.011

Tab. 3 : Extinktionen E der Absorptionsbande von (−)-8 bei $\bar{\nu}$ = 19000 cm^{-1} (c = 5.767 · 10^{-3} m, Cyclohexan) in Gegenwart von (3R)-(−)- bzw. (3S)-(+)-3-AMP (Schichtlänge 1 cm)

Konfiguration des Ephedrins	Molverhältnis Ephedrin/(−)-8		
	1 : 0	1.674	3.347
(1R,2S)-(−)	0.577	0.249	0.074
(1S,2R)-(+)	0.577	0.330	0.158

Tab. 4 : Extinktionen E der Absorptionsbande von (−)-8 bei $\bar{\nu}$ = 19000 cm^{-1} (c = 5.747 · 10^{-3} m, Cyclohexan) in Gegenwart von (1R,2S)-(−)- bzw. (1S,2R)-(+)-Ephedrin (Schichtlänge 1 cm)

Besonders deutliche Unterschiede in ihrer Adduktbildungstendenz zeigen die Enantiomeren des Ephedrins (vgl. Tab. 4), wobei jedoch Angaben über die Natur und Geometrie der nicht in Substanz erhältlichen Addukte verfrüht wären.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß aufgrund der in Tab. 2 bis 4 und Abb. 5 bis 7 dargelegten Befunde auch primäre, optisch aktive Amine enantioselektiv an (−)-8 addiert werden.

Im einzelnen können diese Stereoselektivitäten unter Anwendung der Gl. 17 bis 19 durch die folgenden Relationen beschrieben werden:

α-Methylbenzylamin: $\beta_2^R > \beta_2^S$

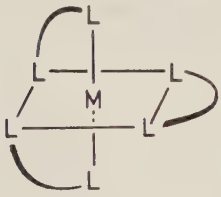
3-Aminomethylpinan: $\beta_2^{3R} > \beta_2^{3S}$

Ephedrin: $\beta_i^{1R,2S} \gg \beta_i^{1S,2R}$

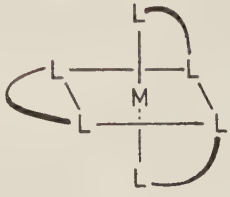
4. Indizien für eine diastereoselektive Synthese des (+)-Tris-[O,O'-di-(−)-menthyldithiophosphato]cobalt(III) und -chrom(III)

4.1 (+)-Tris-[O,O'-di-(−)-menthyldithiophosphato]-cobalt(III)

Oktaedrische Chelatkomplexe treten aufgrund unterschiedlicher Konfiguration am Metall in optischen Isomeren $[M(L—L)_3]$ auf, die mit den Präfixen Λ bzw. Δ symbolisiert werden [61].



Λ-$[M(L—L)_3]$



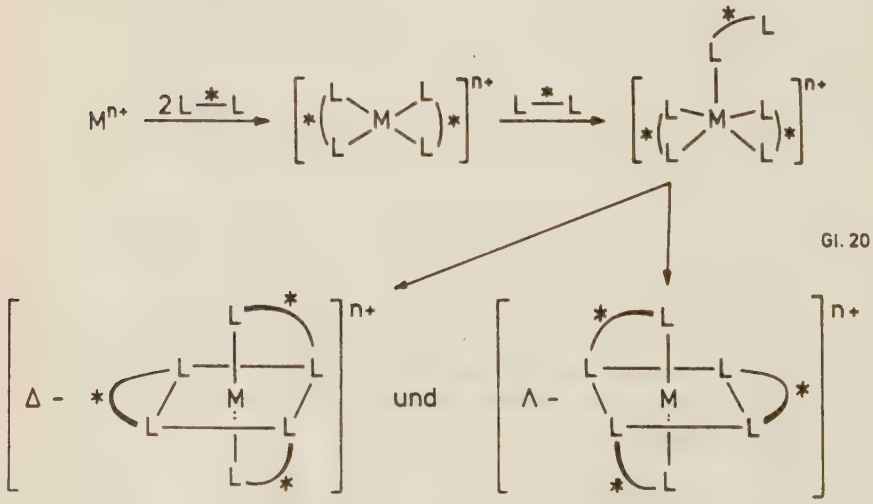
Δ-$[M(L—L)_3]$

Sind die in derartigen Komplexen vertretenen Liganden achiraler Natur, so verhalten sich Λ- und Δ-Isomer in aller Regel spiegelbildlich zueinander.
Wird zur Synthese eines Komplexes $[M(L—L)_3]$ dagegen ein optisch aktiver Chelatligand L*—L eingesetzt, so bilden sich die Λ- und Δ-Form als Diastereomere nicht mehr im Verhältnis 1 : 1 (vgl. Kap. 3.2).

Die diastereoselektive Bevorzugung eines dieser Isomeren ist als asymmetrische Synthese zu betrachten, da im Ver-

laufe der Reaktion ein neues Chiralitätselement am Metallatom entsteht [55].
Das Ausmaß dieser Diastereoselektivität ist abhängig von der Natur und Raumerfüllung des Liganden und kann im Extremfall zur ausschließlichen Bildung eines Isomeren führen.

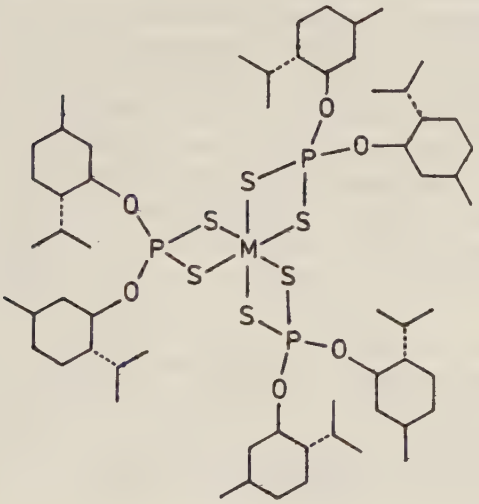
Die Stereoselektivität bei der Synthese optisch aktiver Tris-Chelate ist mit den in Kap. 3.2 und 3.3 beschriebenen enantioselektiven Adduktbildungen insofern verwandt, als in beiden Fällen gemäß Gl. 20 tetra- bzw. pentakoordinierte Metallchelat-Spezies, die nicht die dem Endprodukt eigene Λ- oder Δ-Metallkonfiguration einnehmen können, dem letzten Reaktionsschritt vorgelagert sind, z.B.:



Gl. 20

Δ-Form / Λ-Form ≠ 1

Es erschien deshalb reizvoll, den optisch aktiven O,O'-Di-(−)-menthyldithiophosphato-Liganden zur Darstellung des optisch aktiven Cobalt(III)-Tris-Chelats (+)-24 einzusetzen und auf seine Diastereoselektivität hin zu prüfen.



(+)-24 : M = Co

(+)-25 : M = Cr

Derartige optisch aktive Isomere mit drei Dithiochelatliganden enthalten den verzerrt-oktaedrischen CoS_6-Chromophor und wurden bisher nur mit Dithiooxalato- $[S(O)C{-}{-}C(O)S]^{2-}$, Xanthato- 13c [65,66] und Dithiocarbamato-Anionen 13d [67] dargestellt und auf ihre chiroptischen Eigenschaften hin untersucht. [62-64]

Mit der glatt verlaufenden Synthese des (+)-Tris-[O,O'-di-(−)-menthyldithiophosphato]cobalt(III) (+)-24 wird nunmehr erstmals auch ein optisch aktives Tris-Chelat der Dithiophosphat-Reihe beschrieben.

Vereinigt man unter Luftabschluß Lösungen von Cobalt(II)-acetat und 2 Äquivalenten (−)-7b in Eisessig, so erhält man eine blaue Lösung, in der das erwartete tetraedrisch koordinierte [68,69] Bis-[O,O'-di-(−)-menthyldithiophosphato]cobalt(II) vorliegt. Die Farbe der Lösung verschiebt sich durch Sauerstoffspuren im Eisessig sofort nach blaugrün. Zudosieren berechneter Mengen von reinem O_2 oder Luftzutritt läßt in wenigen Stunden eine tief-rotbraune Lösung entstehen, aus der sich allmählich an der Phasengrenze schlanke rotbraune Nadeln von (+)-24 abscheiden.
Die bekannte, leichte Oxidation des Co(II) zu Co(III) in Gegenwart von Dithiophosphato-Liganden [68,70] tritt hier besonders deutlich zutage.

Zur Stöchiometrie der Reaktion schlagen wir die Gl. 21 und 22 vor.

$$3\ Co^{2+} + 6\ dtp^- \longrightarrow 3\ [Co(dtp)_2] \qquad \text{Gl. 21}$$

$$3[Co(dtp)_2] + 1/2\ O_2 + 2\ H^+ \longrightarrow 2[Co(dtp)_3] + Co^{2+} + H_2O \qquad \text{Gl. 22}$$

$$dtp^- : \ [(-)\text{-Menthyl-O}]_2P(S)S^-$$

Man erhält (+)-24 mit 87 % Ausbeute bezogen auf (−)-7b in Form von prismatischen goldbraunen Hohlnadeln vom Schmp. 150 - 150.5 °C, in denen sich aufgrund ihres Diamagnetismus und ihres UV-Vis-Spektrums [68-73] (Tab. 5) der verzerrt-oktaedrische [74] CoS_6-Chromophor offenbart.

$\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	ε [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]	Übergang O_h	Übergang D_3
13480	295	$^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$	$^1E_a \leftarrow {}^1A_1$
(18300)	(410)	$^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$	$^1E_b \leftarrow {}^1A_1$
24000	6670		
29650	17200		
41000	9360		

Tab. 5 : UV-Vis-Spektrum des Cobalt(III)-Komplexes (+)-24 in Cyclohexan ($c = 4.88 \cdot 10^{-4}$ m und $4.78 \cdot 10^{-5}$ m, Schulter in Klammern)

Das Spektrum der optischen Rotationsdispersion (ORD-Spektrum) von (+)-24 in Cyclohexan weist außerordentlich hohe, positive molare Drehungen bereits im langwelligen Bereich auf, die die negativen [M]-Werte des freien Liganden, z.B. im Ammoniumsalz (−)-7a dem Betrage nach um ein Vielfaches übertreffen (vgl. Abb. 8 und 11).

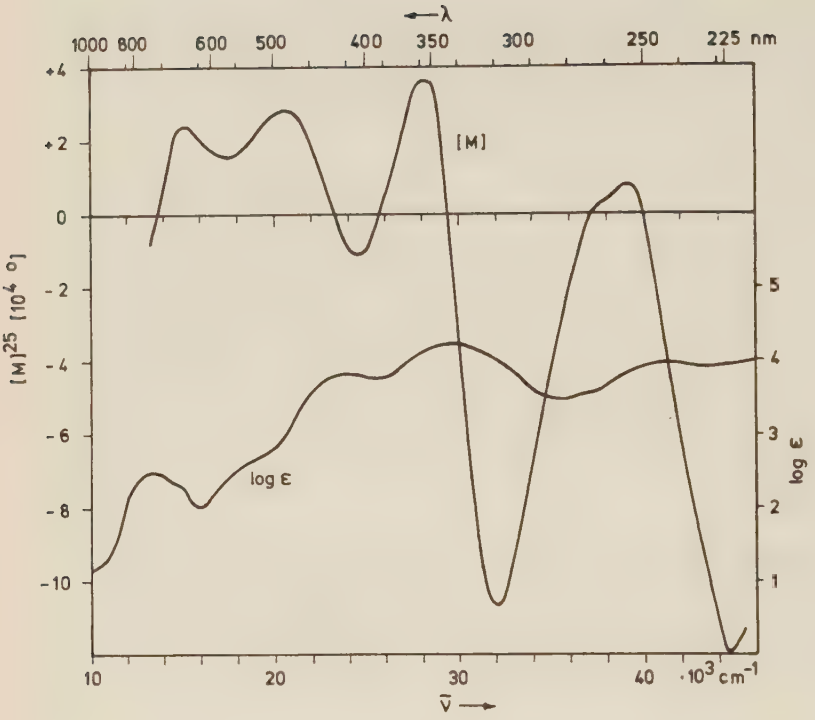


Abb. 8 : ORD- und UV-Vis-Spektrum des Cobalt(III)-Komplexes (+)-24 in Cyclohexan

Nach DOUGLAS [75] und HAWKINS [76] liefern die Eigenrotation, d. i. das dem chiralen Liganden innewohnende Drehvermögen („vicinal effect") sowie die konformative λ - oder δ-Anordnung der Liganden nur vergleichsweise

geringe, additive Beiträge zur optischen Drehung und zum Circulardichroismus (CD) eines Δ- bzw. Λ-konfigurierten Komplexes.

Die an (+)-24 beobachteten molaren Rotationen von $[M]_{659}^{25}$ = + 24330 ° und $[M]_{490}^{25}$ = + 28700 ° erhärten damit die Annahme einer bevorzugten oder ausschließlichen Bildung eines der Diastereomeren Δ- oder Λ-24, da die entsprechenden optischen Drehungen des unkomplexierten Liganden in (−)-7b Werte von $3 \cdot [M]_{659}^{25}$ = − 930 ° bzw. $3 \cdot [M]_{490}^{25}$ = − 1770 ° aufweisen.

Über die diastereomere Reinheit von (+)-24, d. h. das Ausmaß der Diastereoselektivität bei der Bildung dieses Komplexes kann, wie auch in ähnlich gelagerten Fällen [67], zunächst noch keine genauere Aussage gemacht werden. Möglicherweise spricht das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Singulett bei δ_P = 81.76 ppm für das Vorliegen nur einer dieser beiden Formen.
Auch waren chromatographisch [Säulenchromatographie an a) Sephadex LH-20, 7 cm, $CHCl_3$/Ether 1 : 1 (v/v), b) Zorbax SIL, 4,6 mm x 25 cm, 1 ml/min, Hexan/CH_2Cl_2 88 : 12 (v/v), 46 bar] keine 2 verschiedenen Komponenten zu erkennen.

Die absolute Konfiguration des bevorzugt gebildeten Diastereomeren (+)-24 läßt sich durch Vergleich seines langwelligen COTTON-Effekts (CE) mit dem entsprechenden CE bestimmen, der bei Tris-(dithioligand)-Komplexen röntgenographisch gesicherter Struktur beobachtet wurde.
Solche Komplexe mit Dithiophosphato-, Dithiocarbamato- und Dithiooxalato-Liganden [64,74,77] weisen den trigonal gestörten, oktaedrischen CoS_6-Chromophor auf, dessen an-

genäherte D_3-Symmetrie zu den d-d-Übergängen $^1A_2 \leftarrow\!\!- {}^1A_1$, $^1E_a(T_{1g}) \leftarrow\!\!- {}^1A_1$ und $^1E_b(T_{2g}) \leftarrow\!\!- {}^1A_1$ Anlaß gibt (vgl. Tab. 5 und loc. 71, 72).

Im (+)-Tris-(1,2-dithiooxalato)-cobaltat(III) ist - wie auch in den anderen genannten Komplexen - die E_a-Komponente im CD-Spektrum dominierend [62,63]; der hier beobachtete stark positive COTTON-Effekt wurde durch anomale Röntgenstreuung [64] mit der Konfiguration Λ korreliert.

Überträgt man diese Beobachtung auf (+)-24, so läßt sich diesem aufgrund eines stark negativen CE bei $\bar{\nu}$ = ca. 14000 cm^{-1} (vgl. Abb. 8) die absolute Konfiguration Δ zuordnen.

4.2 (+)-Tris-[O,O'-di-(−)-menthyldithiophosphato]-chrom(III)

Ähnliche stereochemische Verhältnisse wie bei dem optisch aktiven Cobalt(III)-Komplex (+)-24 sind bei dem Chrom(III)-Analogen (+)-25 zu erwarten, der beim Vereinigen von Lösungen von (−)-7b und $CrCl_3 \cdot 6\ H_2O$ in Methanol in befriedigender Ausbeute als violettblaue Kristalle vom Schmp. 170 - 172.5 °C entsteht.

Das Elektronenspektrum des Komplexes (+)-25 (Abb. 9) steht im Einklang mit einer verzerrt-oktaedrischen Koordinationsgeometrie [78], wie sie auch in (+)-24 vorliegt. Nahezu gleiche Bandenlagen wurden auch für andere Tris-(O,O'-dialkyldithiophosphato)chrom(III)-Komplexe mitgeteilt (Tab. 6) [23,71,72,79].

$\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	ε [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]	Übergang (O_h)
(13000)	(175)	
14270	322	$^4T_{2g} \longleftarrow {}^4A_{2g}$
18600	260	$^4T_{1g}(F) \longleftarrow {}^4A_{2g}$
18950	260	

Tab. 6 : UV-Vis-Spektrum des Chrom(III)-Komplexes (+)-25 in Cyclohexan (Schultern in Klammern)

Im Gegensatz zum Cobalt(III)-Analogen (+)-24 ist der Chrom(III)-Komplex (+)-25 optisch labil, eine Eigenschaft, die auch an anderen Chrom(III)-Chelaten beobachtet wurde [65]. Obwohl (+)-25 bei 25 °C einer Mutarotation unterliegt - die molare Drehung beim ORD-Maximum von $\bar{\nu}$ = 15900 cm^{-1}, $[M]_{629}^{25}$ = + 19600 °, äquilibriert sich innerhalb 6 Stunden auf einen Wert von $[M]_{629}^{25}$ = + 16100 ° -, ist bei raschen Messungen und wiederholten Probeherstellungen ein ORD-Spektrum registrierbar (Abb. 9).

Es zeigt an der langwelligen Meßbereichsgrenze bei $\bar{\nu} \approx$ 13500 cm^{-1} einen wie beim Cobalt-Analogen starken negativen COTTON-Effekt, der jedoch infolge der uneinheitlichen Interpretationen der d-d-Übergänge [71,72,79,80] keine sichere Zuordnung der konfigurationsbestimmenden, trigonalen E_a-Komponente erlaubt.

Allerdings lassen die hohen, positiven Rotationsbeträge sowie die Übereinstimmung der COTTON-Effekt-Vorzeichen bei der Wellenlänge vergleichbarer Absorptions-Maxima auf eine konfigurative Analogie von (+)-25 mit dem

Cobalt(III)-Komplex (+)-24 schließen, so daß angenommen werden kann, daß auch (+)-25, zumindest bevorzugt, in der Δ-Form vorliegt.

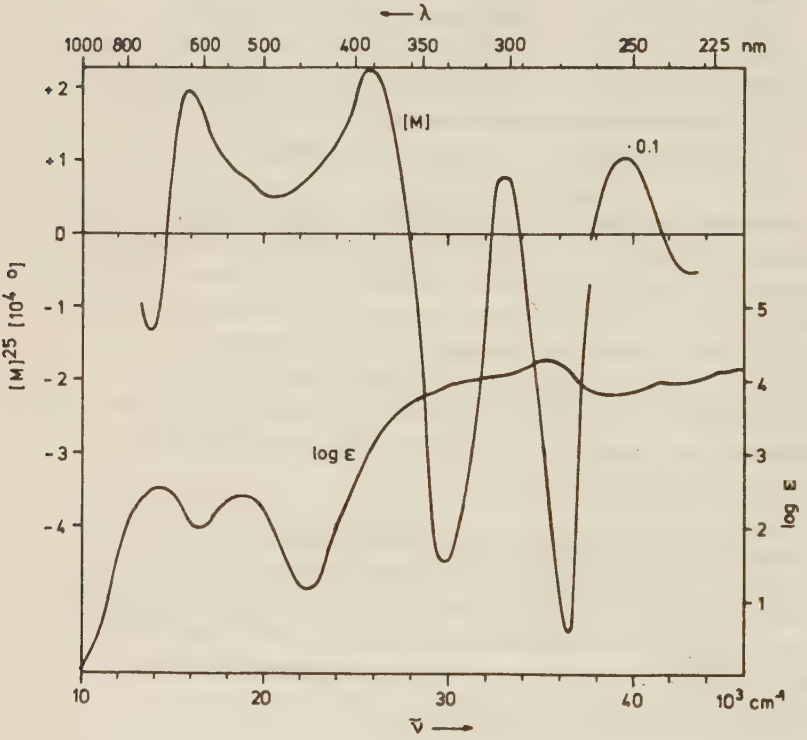
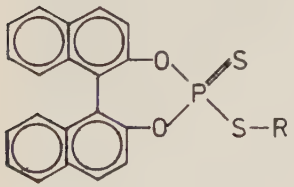


Abb. 9 : ORD- und UV-Vis-Spektrum des Chrom(III)-Komplexes (+)-25 in Cyclohexan (die Zahlenangabe an der ORD-Kurve kennzeichnet den veränderten Ordinatenmaßstab)

5. Salze, S-Ester, Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexe von racemischem und optisch aktivem O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphorsäureester und dessen Disulfan $[R(O_2)P(S)S]_2$

Darstellung und Eigenschaften des axial chiralen O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphorsäureesters (RS)-4 wurden bereits in einer früheren Arbeit beschrie-



(RS)-4 : R = H

(RS)-26 : R = CH_3

(RS)-27 : R = $CH(CH_3)C_2H_5$

(RS)-28 : R =

ben [10]. Dort wurde auch festgestellt, daß der Ester (RS)-4 mit THF offenbar nach Gl. 23 unter Etherspaltung

Gl. 23

29

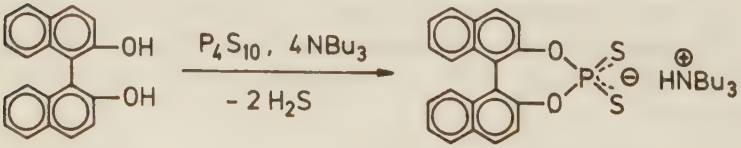
zum S-Ester 29 reagiert.
Die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Singuletts der in dieser Arbeit erstmalig beschriebenen Ester (RS)-26, (RS)-27 und (RS)-28 (vgl. Kap. 5.2) stimmen hinsichtlich ihrer Lage mit den intensivsten der in loc. cit. 10 beobachteten Signale gut überein (vgl. Tab. 8).

Die naheliegende Vermutung, daß diese Spaltungsreaktion des Ethers THF durch das stark nucleophile Dithiophosphat-Anion $(RO)_2 PS_2^-$ nicht auf den Ester (RS)-4 beschränkt ist, sondern allgemein für O,O'-Diaryldithiophosphorsäureester gilt, wird dadurch bestätigt, daß das O,O'-Diphenyl-Analoge $(C_6H_5O)_2P(S)SH$ 30 [81] in THF sich ebenso verhält.
Im ^{1}H-NMR-Spektrum einer 1 : 2-Mischung von 30 und THF, das 3 Minuten nach der Herstellung die erwarteten Signale der Edukte aufweist, verschwindet innerhalb von 22 Std. das (S)-H-Signal von 30 vollständig. Stattdessen treten mehrere neue Signale auf, von denen ein Dublett bei δ_H = 2.97 ppm ($^3J_{PSCH} \approx$ 19 Hz) einer CH_2-S-P-Gruppierung zuzuordnen ist.

Aufgrund der in dieser Arbeit gemachten Befunde kann somit die früher aufgestellte Vermutung erhärtet werden.

5.1 Tributylammonium- sowie (+)-α-Methylbenzylammonium-(RS)-O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphat und die Trennung der Diastereomeren

Die in Kap. 1.1 beschriebene, glatte Darstellung von Trialkylammoniumsalzen der Diorganodithiophosphorsäureester [14] (vgl. Gl. 3) auf direktem Wege führt auch bei der stöchiometrischen Umsetzung des axial chiralen 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (RS)-31 mit P_4S_{10} und NBu_3 zu dem erwarteten Salz (RS)-32 (Gl. 24).



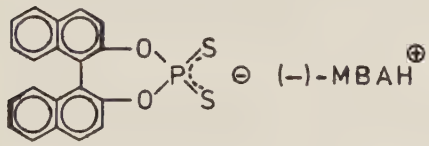
Gl. 24

(RS)-31 (RS)-32 = $HNBu_3$ bndtp

Das geruchlose, bei 249 - 250 °C schmelzende Tributylammonium-O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphat (RS)-32 ist mindestens 1 Jahr lagerstabil und empfiehlt sich zur bequemen Darstellung der im folgenden beschriebenen S-Ester und Metall(II)-Komplexe.

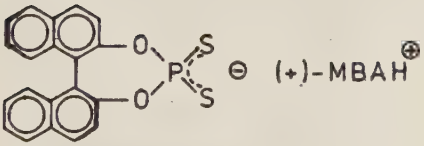
Die in einer früheren Arbeit [10] behandelte Racemattrennung des Esters (RS)-4 über das diastereomere Salz mit (−)- oder (+)-α-Methylbenzylamin konnte insoweit verbessert werden, als aus einer Lösung des Salzes (−)-MBAH-(S)-bndtp/(−)-MBAH-(R)-bndtp in Isopropylalkohol/H_2O (1 : 2, v/v) nach Animpfen oder Keimbildung durch Reiben mit dem Glasstab das schwerer lösliche (−)-MBAH-(R)-bndtp in 25 % Ausbeute kristallisiert. Dies weist hierbei bereits eine optische Reinheit von (99 ± 1) % auf.

Die optische Reinheit der diastereomeren Salze wurde auf polarimetrischem Wege bestimmt, wobei das in loc. cit. 10 ermittelte Rotationsmaximum von $[\alpha]_{377}^{25} = (1420 \pm 10)^{\circ}$ als Referenzwert diente.



(−,R)-33

= (−)-MBAH-(R)-bndtp



(+,S)-33

= (+)-MBAH-(S)-bndtp

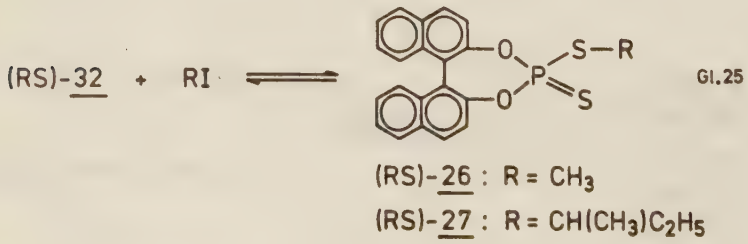
Wie Rotationsmessungen des umkristallisierten Salzes (−,R)-33 in Ethanol bei $\bar{\nu}$ = 26500 cm^{-1} zeigen, ist dessen spezifische Drehung im Bereich c = 0.0570 bis 0.2912 g/100 ml mit $[\alpha]_{377}^{25}$ = (−1415 ± 5)° konzentrationsunabhängig.

Versuche, den Ester (RS)-4 mit Hilfe anderer optisch aktiver Amine, nämlich Chinin, (+)-3-Aminomethylpinan [(+)-3-AMP] und (+)-Dehydroabietylamin durch fraktionierte Kristallisation in die Enantiomeren zu trennen, führten nicht zum Ziel.

Die optisch aktiven α-Methylbenzylammoniumsalze (−,R)-33 und (+,S)-33 können direkt zur Darstellung der optisch reinen Übergangsmetallkomplexe (s. Kap. 5.3) und des Disulfans (Kap. 5.2) eingesetzt werden. Der Umweg über die freizusetzenden sauren Ester (R)-4 bzw. (S)-4 entfällt somit.

5.2 S-Ester R(O,O)P(S)SR' und Disulfane [R(O,O)P(S)S]$_2$ des O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphorsäureesters

Der S-Methyl- und der S-sec-Butylester (RS)-26 bzw. (RS)-27 des Dithiophosphats (RS)-4 stellen farb- und



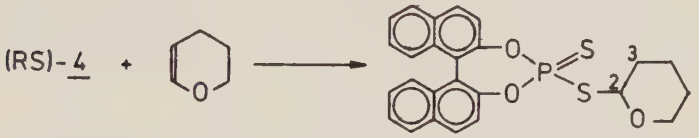
Gl.25

(RS)-26 : R = CH_3

(RS)-27 : R = $CH(CH_3)C_2H_5$

geruchlose, kristalline Körper dar und sind in bekannter Weise [4,5,15] aus einem Salz wie (RS)-32 und dem entsprechenden, überschüssigen Alkyliodid zugänglich (Gl. 25).

Im Gegensatz dazu erhält man den 2-Tetrahydropyranylester (RS)-28 durch Addition von (RS)-4 an 5,6-Dihydro-4H-pyran nach Gl. 26 in hoher Ausbeute.



Gl. 26

(RS)-28 = (RS)-bndtp-(±)-THP

Analoge Reaktionen des Dihydropyrans dienen üblicherweise zur Einführung der 2-Tetrahydropyranyl-Schutzgruppe für Carbonsäuren, Alkohole und andere H-acide Verbindungen [82].

Bei der Bildung des Esters (RS)-28 erfolgt der Angriff des Dithiophosphats nach Protonierung des C-3 in regiospezifischer Weise an dem prochiralen C-2 (vgl. Gl. 26), das dadurch chiral wird. In Anbetracht des racemischen [(RS)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl]-Systems entsteht somit ein Gemisch diastereomerer S-Ester A und B,

A : (R)-bndtp-(+)-THP und (S)-bndtp-(−)-THP

B : (R)-bndtp-(−)-THP und (S)-bndtp-(+)-THP

das im folgenden als (RS)-28 bezeichnet wird.

Das $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von (RS)-28 [a] weist zwei Singuletts bei δ_P = 110.14 und 108.17 ppm im Intensitätsverhältnis ca. 3 : 1 auf und zeigt damit an, daß bei der Reaktion mit dem racemischen Ester eine der beiden diastereomeren Formen A bzw. B bevorzugt gebildet wurde.

Dem protonengekoppelten Spektrum können die für A und B unterschiedlichen Kopplungskonstanten von $^{3}J_{PSCH}$ = 13.67 bzw. 12.70 ± 0.24 Hz entnommen werden. Diese Frequenzdifferenzen sind mit bei ähnlichen Verbindungen beobachteten J-Werten [15,83-85] gut vereinbar.

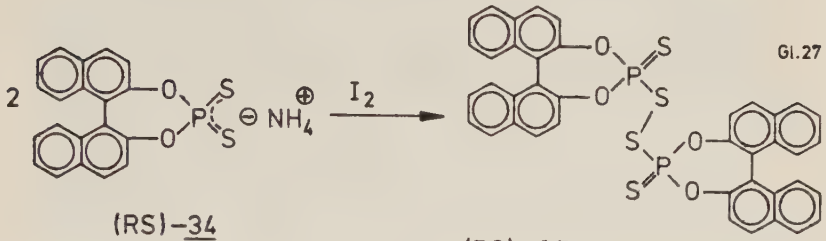
Im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des ebenfalls diastereomeren S-sec-Butylesters (RS)-27 tritt merkwürdigerweise keine Signalaufspaltung ein, ein Umstand, der einer zufälligen Isochronie der Diastereomeren zugeschrieben werden kann.

Die in Kap. 1.2 dargelegte leichte Oxidierbarkeit von O,O'-Diorganodithiophosphaten mit Halogenen zu den entsprechenden Disulfanen verläuft unter Einsatz des aus

---

[a] Es sei darauf hingewiesen, daß das nach Gl. 26 entstehende Produkt ohne weitere Aufarbeitung kernresonanzspektroskopisch untersucht wurde. Eine Anreicherung einer der beiden diastereomeren Formen durch Reinigungsprozesse ist also auszuschließen.

(RS)-4 und NH_3 erhältlichen Ammoniumsalzes (RS)-34 [10] in erwarteter Weise nach Gl. 27.



(RS)-34 (RS)-35 Gl.27

Unterwirft man eine wäßrige Lösung des Salzes (RS)-34 der Iod-Oxidation, so wird das wasserunlösliche Bis-[(RS)-O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-thiophosphoryl]-disulfan (RS)-35 dem Gleichgewicht entzogen und kann aus der Suspension durch CH_2Cl_2-Extraktion in quantitativer Ausbeute isoliert werden.
Nach Umkristallisation aus Ligroin (100-140°C) erhält man ein farbloses, elektrostatisch aufgeladenes, feines Pulver vom Schmelzbereich 238 - 260 °C, der die Anwesenheit von mehr als einer Komponente andeutet:
Das Disulfan sollte statistisch im Verhältnis 1 : 1 aus der meso-Form (R,S)-35 und dem Racemat (R,R)-35/(S,S)-35 bestehen.

Seine Zusammensetzung kann mit Hilfe der $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie ermittelt werden: Eine 4 %ige Lösung von (RS)-35 in CCl_4 zeigt zwei um 39.7 ± 0.7 Hz separierte Signale, wobei sich aus den Intensitäten dieser Singuletts bei δ_P = 101.75 und 102.84 ppm das Verhältnis der Diastereomeren zu 1 : 3 ergibt. Rein statistisch wäre hingegen,

wie erwähnt, das Verhältnis 1 : 1 zu erwarten gewesen.

Nach Zudosieren von optisch aktivem (S,S)-35, das durch Iodoxidation von (+,S)-33 in Ethanol erhältlich ist, wächst das Signal bei δ_P = 102.84 ppm und ist damit eindeutig dem Racemat zuzuordnen. Das Signal bei δ_P = 101.75 ppm entspricht somit der meso-Form (R,S)-35.

Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wird offenbar die oxidative Kopplung optisch gleichsinniger Binaphthyldithiophosphato-Anionen gegenüber derjenigen gegensinniger Ionen im Verhältnis 3 : 1 bevorzugt.

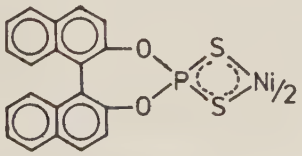
Nicht mehr ganz so eindeutig erscheint diese Aussage jedoch, wenn man folgenden Befund in Betracht zieht: Bei Erhöhung der Konzentration des Disulfans in CCl_4 verändern sich die Lage und in geringem Maße das Intensitätsverhältnis der beiden Singuletts. Diese Erscheinung wird durch Variation des Lösungsmittels (CH_2Cl_2, $CH_2Cl_2/CH_2Cl—CHCl_2$) noch verstärkt.
Dampft man diese Lösung zur Trockne ein und stellt mit dem Rückstand wiederum eine 4 %ige Lösung in CCl_4 her, so zeigt diese wieder das eingangs erwähnte Spektrum, mit Intensitäten also, die dem 3 : 1-Verhältnis der beiden Formen entsprechen.
Möglicherweise liegt in diesen Lösungen ein Gleichgewicht zwischen meso- und Racemat-Form vor, das von der Natur des Lösungsmittels abhängt.

5.3 Bis-[(RS)- und Bis-[(S)-O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphato]nickel(II) sowie -palladium(II)

Die bereits in Kap. 2 dargelegte bequeme Darstellung des Dithiophosphatonickel(II)-Komplexes (–)-8 aus Dithiophosphat- und Nickel(II)-Ionen im Medium Eisessig gemäß Gl. 28 ist auch zur Gewinnung des diastereomeren Bis-

$$2\ \underset{\underline{36}}{(RO)_2PS_2^-\ HNBu_3^+} + Ni^{2+} \xrightarrow{\text{Eisessig}} \underset{\underline{1}}{[\{(RO)_2PS_2\}_2Ni]} \qquad \text{Gl. 28}$$

[(RS)-O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphato]-nickel(II) [10] (RS)-5 und des optisch aktiven Analogen (S,S)-5 (Abb. 1) [10,11] anwendbar.



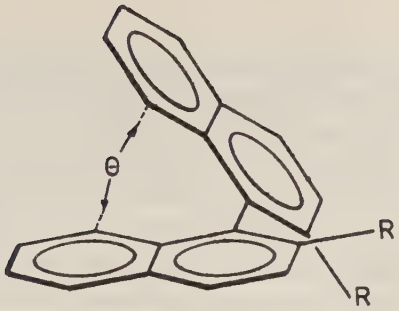
(RS)-5

Diese Methode, die auch zur Synthese des Bis-[2,2'-biphenylylendithiophosphato]nickel(II) [15] erfolgreich eingesetzt wurde, vermeidet den Zwischenschritt der Isolierung von freiem Dithiophosphorsäureester 2 und ist damit herkömmlichen Verfahrensweisen [3] überlegen.

So läßt sich aus einer Eisessig-Lösung des Ammoniumsalzes (RS)-34 oder des Tributylammoniumsalzes (RS)-32 durch Zugabe äquivalenter Mengen von Ni(II)-acetat in Eisessig nach Gl. 28 der diastereomere Ni(II)-Komplex (RS)-5 [10] mit 80 - 85 % Ausbeute fällen.
Infolge der minimalen Löslichkeit von (RS)-5 in den verschiedensten Lösungsmitteln konnte jedoch von dieser Substanz bisher noch kein ^{31}P-NMR-Spektrum aufgenommen werden. Der Nachweis der diastereomeren Formen von (RS)-5, die hierbei entstanden sein müßten, konnte somit noch nicht erbracht werden.
Allerdings zeigt das Spektrum des analogen Pd(II)-Komplexes (RS)-37 (vgl. S.76) nur ein einzelnes Signal und zeigt damit die Isochronie der diastereomeren Formen dieses Komplexes an. Die geometrische Ähnlichkeit der Komplexe (RS)-5 und (RS)-37 läßt einen ebensolchen Befund auch für (RS)-5 erwarten.

Auf die gleiche Weise wie bei der Darstellung dieses Komplexes entsteht mit dem optisch aktiven Salz (+,S)-33 der optisch reine Komplex (S,S)-5 in etwa 80 % Ausbeute, dessen aus dem ORD-Spektrum abgeleitete (S,S)-Konfiguration [10] durch anomale Röntgenstreuung an einem Einkristall bestätigt wurde [11,12]. Dieser ist wesentlich leichter löslich und zeigt in $CDCl_3$ ein Singulett bei δ_P = 104.0 ppm.

Nach der Röntgenstrukturbestimmung von (S,S)-5 sind in den chiralitätsbestimmenden 1,1'-Binaphthylsubstituenten die Ebenen der Naphthalineinheiten um Winkel



θ von +53.5 ^{o} bzw. +52.1 ^{o} tordiert.
Derart enge Diederwinkel sind bisher an 1,1'-Binaphthyl-derivaten nicht beobachtet worden; für in 2,2'-Stellung langkettig verbrückte wie auch 2,2'-disubstituierte, offene Systeme wurden Winkel von θ = 68 ^{o} bis 92 ^{o} in sieben Fällen und θ = 108 ^{o} in einem Fall beobachtet [86-89].

Die kleinen Diederwinkel sind eine zwangsläufige Folge der starren Verklammerung der Naphthyleinheiten durch die O-P-O -Brücke. Seitens der Dithiophosphat-Gruppierung tritt als Folge der Verbrückung eine deutliche Aufweitung des O-P-O -Winkels von etwa 96 ^{o} [16,26,28] auf 102.5 ^{o} im (S,S)-5 zutage, ein Umstand, der sich auch in einer drastischen Tieffeldverschiebung der ^{31}P-NMR-Resonanz der O,O'-Biaryldithiophosphato-Verbindungen äußert (vgl. Kap. 9.2).

Die innerhalb der 2 spiranartig verknüpften, nahezu coplanaren Ni-S-P-S -Vierringe in (S,S)-5 gefundenen Bindungslängen und -winkel (Abb. 1) sind ähnlich denen, die an anderen Bis-(O,O'-diorganodithiophosphato)nickel(II)-Komplexen röntgenographisch ermittelt wurden [26,28].

Eine im Anschluß an die Röntgenstrukturanalyse des (S,S)-5 aufgefundene Reaktion, bei der die absolute Konfiguration des (S)-(+)-O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)dithiophosphat-Anions bestätigt wird, ist die säurekatalysierte Spaltung des Salzes (+,S)-33 in Isopropylalkohol (vgl. Kap. 6).

Aus dieser Reaktion erhält man optisch reines (−)-2,2'-Dihydroxy-1,1-binaphthyl mit ca. 80 % Ausbeute, dessen (S)-Konfiguration durch chemische Korrelation gesichert ist [90].

In Analogie zu den in Kap. 3.2 und 3.3 beschriebenen Enantiomeren-Anreicherungen an dem Nickelkomplex (−)-8 wurde die enantioselektive Additionsneigung der chiralen Modellbasen 4- und 2-sec-Butylpyridin γ-17 bzw. α-17 sowie der α-Methylbenzylamin-Enantiomeren an dem optisch aktiven (S,S)-5 geprüft.

Erhitzt man das aus (S,S)-5 und γ-17 mit 80 % Ausbeute erhältliche grüne Diaddukt γ-17-(S,S)-5 während 5 Std. in Vakuum ($p \leq 0.1$ mbar) auf 170 - 180 °C, so wird nur etwa die Hälfte des addierten Pyridins wieder abgegeben, das sich jedoch als optisch inaktiv erweist.
Der Thermolyse-Rückstand von γ-17-(S,S)-5 indiziert mit seiner ockergelben Färbung und seinem Gewichtsverlust das Vorliegen des Monoaddukts.

Dieses Verhalten steht in auffallendem Gegensatz zum früher beschriebenen Diaddukt 22, das die racemi-

sche Base γ-17 mit dem Nickelkomplex (−)-8 bildet (vgl. Kap. 3.2). Ersteres wird bereits bei 100 °C quantitativ in den ursprünglichen Komplex (−)-8 und das bevorzugt addierte (+)-Enantiomere des Amins zerlegt.

Aus (S,S)-5 und der Base α-17 erhält man lediglich ein braunes Monoaddukt α-17-(S,S)-5. Dieses gibt nach 3 1/2 Std. bei 95 - 100 °C und 0.1 mbar 43 % seines Pyridingehalts wieder ab; erst nach weiteren 4 Stunden bei 170 - 180 ° C ist die Spaltung quantitativ. Auch hier ist das durch Ausfrieren erhaltene 2-sec-Butylpyridin optisch inaktiv.
Die bevorzugte Anlagerung einer der enantiomeren Formen ist somit auch hier nicht zu beobachten.

UV-Vis-spektroskopische Messungen an $8 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen des Komplexes (S,S)-5 mit jeweils gleichen Mengen (+)-α-Methylbenzylamin [(+)-MBA], (±)-MBA bzw. (−)-MBA zeigen in den molaren Verhältnissen MBA/(S,S)-5 = 1.0, 2.5, 5.0 und 20 keine signifikanten Extinktionsdifferenzen der diastereomeren Addukte (vgl. 3.3, in dem analoge Versuche mit (−)-8 beschrieben wurden).

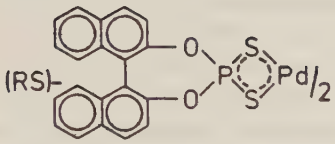
Wie aus dem oben beschriebenen Verhalten des Nickelkomplexes (S,S)-5 gegenüber γ- und α-sec-Butylpyridin sowie (+)- und (−)-α-Methylbenzylamin hervorgeht, zeigt dieser Komplex im Vergleich zum analogen (−)-Menthylkomplex (−)-8 eine stärkere Tendenz zur Adduktbildung auch mit sterisch anspruchsvollen Lewis-Basen, allerdings auf Kosten der beim Menthylkomplex beobachteten

Enantioselektivität.
Die größere Stabilität der Addukte, die (S,S)-5 bildet, zeigt sich in deren beachtlicher thermischer Beständigkeit.

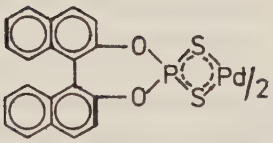
Die Ursache für dieses unterschiedliche Adduktbildungsverhalten der optisch aktiven Komplexe (S,S)-5 und (−)-8 ist zweifellos in der räumlichen Anordnung ihrer organischen Substituenten begründet.
Während die starren, vom Nickel-Zentralion relativ entfernten Binaphthyleinheiten in (S,S)-5 (vgl. Abb. 1) eine nahezu ungehinderte Annäherung auch sperriger Lewis-Basen an das Nickel-Zentrum erlauben, ist die Assoziation am entsprechenden Bis-di-(−)-menthylkomplex deutlich eingeschränkt und läßt damit eine merkliche Diastereoselektivität erwarten.

Unsere ursprüngliche Absicht, den Binaphthylkomplex nach geeigneter aromatischer Substitution über einen „spacer" an Polymeren zu verknüpfen und damit einen Träger zur chromatographischen Lewis-Base-Enantiomerentrennung zu synthetisieren, wurde aus diesen Gründen aufgegeben.

Der wie der Nickelkomplex (RS)-5 ebenfalls planare Palladium(II)-Komplex (RS)-37 entsteht in quantitativer Ausbeute beim Vereinigen wäßriger Lösungen von racemischem Salz (RS)-34 und H_2PdCl_4. Nach Umkristallisation aus Nitrobenzol erhält man orangefarbene, unschmelzbare Mikrokristalle, die sich aufgrund von

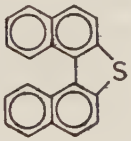


(RS)-37



(S,S)-37

DTA/TG-Messungen zwischen 435 und 448 °C unter einem Masseverlust von 33.5 % zersetzen.
Dieser Wert nähert sich einem für [2,1-b:1',2'-d]-Dinaphthothiophen 38 berechneten von 32.8 %, dessen



38

thermolytische Abspaltung unter DTA/TG- und massenspektrometrischen Bedingungen an mehreren Verbindungen der 1,1'-Binaphthyldithiophosphat-Reihe beobachtet wurde [10] (vgl. Kap. 9.4).

Eine analoge, massenspektrometrisch untersuchte Spaltungsreaktion der 2.2'-Biphenylylendithiophosphate, die zum Dibenzothiophen führt, wurde von H. KECK, W. KUCHEN und H.F. MAHLER [91] beschrieben.

Verwendet man zur Fällung des Palladium(II) in saurer, ethanolischer Lösung das optisch reine (+,S)-33, so erhält man praktisch quantitativ den orangefarbenen, optisch aktiven Komplex $(-)_{589}$-Bis-[(S)-(+)-O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphato]palladium(II), (S,S)-37, der durch Umfällen aus $CHCl_3$/Pentan in tieforange Kristallen isolierbar ist. Der Komplex verhält sich thermisch ähnlich wie das diastereomere Analoge (RS)-37 und zersetzt sich zwischen 443 und 458 °C.

In Analogie zu dem Nickel(II)-Komplex-Paar (RS)-5 und (S,S)-5 [10] ist der diastereomere Pd(II)-Komplex (RS)-37 nur in stark polaren oder koordinierenden Lösungsmitteln wie heißem Nitrobenzol, Pyridin oder Dimethylformamid merklich löslich, während sich das optisch aktive Pendant (S,S)-37 vergleichsweise leicht in allen Chlorkohlenwasserstoffen und Aromaten bei Zimmertemperatur mit oranger Farbe löst.

Immerhin ist jedoch eine gesättigte Lösung von (RS)-37 in Nitrobenzol (c = ca. 0.4 %) konzentriert genug, um die Aufnahme eines $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrums zu ermöglichen. Im Gegensatz zum entsprechenden Ni(II)-Komplex (RS)-5, der einer NMR-Untersuchung nicht zugänglich ist, zeigt das Spektrum ein Singulett bei δ_P = 114.25 ppm, das hinsichtlich seiner Lage genau mit dem von (S,S)-37 übereinstimmt.
In diesem Falle ist also mittels ^{31}P-NMR-Spektroskopie keine Aussage über das Vorliegen von Diastereomeren zu machen. Es sollten nämlich 2 Signale (für Racemat und meso-Form) erwartet werden, deren δ_P-Werte sich im

vorliegenden Falle offenbar kaum voneinander unterscheiden (vgl. hierzu das deutlich verschiedene Verhalten des analogen (±)-Menthylkomplexes (±)-14, Kap. 2.2).

Das beobachtete ^{31}P-NMR-spektroskopische Verhalten läßt auf einen nur minimalen gegenseitigen Einfluß der beiden P-Atome in den planaren Komplexen schließen. Aufgrund der weit voneinander entfernten, chiralen Biarylsysteme erscheint nämlich andererseits die ausschließliche Bildung nur einer der beiden Formen (meso-Form (R,S)-37 oder Racemat (R,R)-37 und (S,S)-37) höchst unwahrscheinlich.

6. Säurekatalysierte P—O(C)-Spaltung von O,O'-Diorganyldithiophosphaten - ein neuer, einfacher Zugang zu optisch aktivem 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl

Nach Untersuchungen von LARIONOV et al.[92] werden O,O'-Diaryldithiophosphato-Metallkomplexe 39 in alkoholischer Lösung unter H^+-Katalyse nach Gl. 29 umgeestert.

$$[(ArO)_2PS_2]M_{/n} + 2\ ROH \xrightarrow{(H^+)} [(RO)_2PS_2]M_{/n} + 2\ ArOH \qquad \text{Gl. 29}$$

39 M : Ni(II), Cr(III), Co(III)

Eine analoge Reaktion erfolgt, wie wir nunmehr fanden, auch mit Salzen von Diaryldithiophosphorsäureestern.

Erhitzt man nämlich das optisch aktive (+)-MBA-Salz (+,S)-33 während 30 min in mit HCl versetztem Isopropylalkohol, so läßt sich durch anschließende Zugabe von Wasser das (S)-(−)-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (S)-31 in mindestens 75 % Ausbeute fällen.

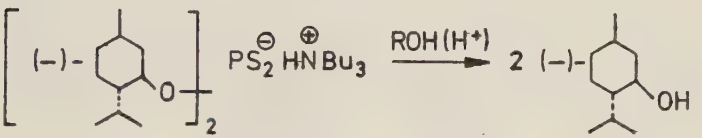
Nach Umkristallisation aus Cyclohexan erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 207.5 - 208.5 °C und einer spez. Drehung $[\alpha]_D^{25} = -33.3\ ^\circ$.

Die optische Reinheit[93] des so erhaltenen (S)-31 geht nicht nur aus diesen Daten hervor, sondern auch aus der Umsetzung mit P_4S_{10} und anschließender Bildung des Nickelkomplexes (S,S)-5, dessen chiroptische Eigenschaften mit denen authentischer Proben übereinstimmen.

Dem in jüngerer Zeit zunehmenden Bedarf an optisch aktivem Binaphthol als Grundkörper für asymmetrische Synthesen und Katalysen [94-97], chromatographische Racemattrennungsverfahren [98-100] sowie zur Phänomenologie der „chiralen Erkennung" [101-103] (chiral recognition) kommt dieses Verfahren entgegen, da es unseres Erachtens weniger aufwendig ist als die herkömmlichen Darstellungsmethoden [93,104].

Einen zusammenfassenden Überblick über die Reaktionen mit racemischem bzw. optisch aktivem 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl bzw. Binaphthylderivaten gibt Schema 2, aus dem zugleich die geringe Racemisierungstendenz dieser Spezies hervorgeht.

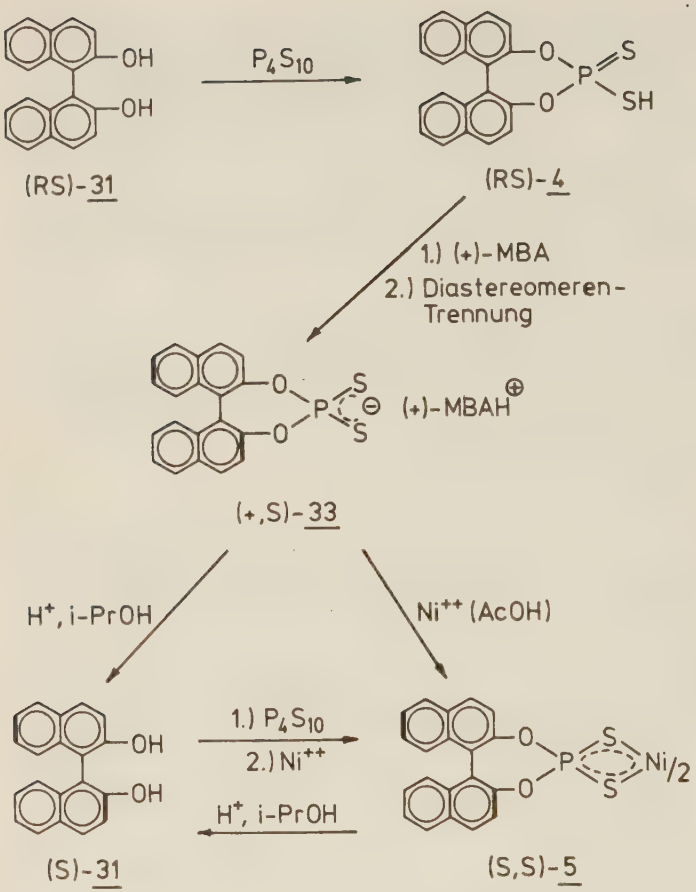
Es sei abschließend erwähnt, daß die beschriebene säurekatalysierte P—O(C)-Spaltung auch mit dem Salz des O,O'-Di-(–)-menthyldithiophosphats (–)-7b nach Gl. 30



Gl. 30

(–)-7b (–)-6

gelingt. So erhält man nach 3stündigem Kochen von (–)-7b in mit HCl versetztem Ethanol und anschließendem Verdünnen mit Wasser optisch unverändertes (–)-Menthol zurück.



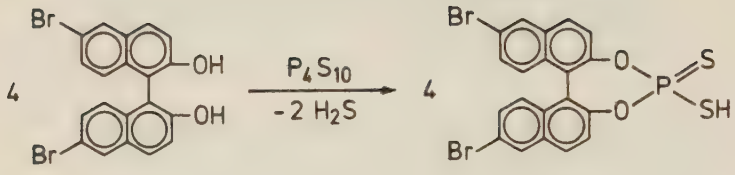
Schema 2 : Reaktionen des racemischen und des optisch aktiven 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl sowie einiger seiner Derivate

7. O,O'-(6,6'-Dibrom-1,1' - binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphorsäureester, sein Tributylammoniumsalz und sein Nickel(II)-komplex

Das im folgenden erstmals beschriebene O,O'-(6,6'-Dibrom-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphat 41 wurde ursprünglich in der Absicht synthetisiert, ein funktionalisiertes, chirales Dithiophosphatsystem zu gewinnen. Dieses sollte über eine Verknüpfungseinheit („spacer") mit einem geeigneten Polymeren verbunden und die so erhaltene unlösliche Trägersubstanz sodann als wirksames Absorbens bei chromatographischen Verfahren eingesetzt werden.

Inzwischen hatte sich jedoch herausgestellt - und darüber wurde in voraufgehendenen Kapiteln dieser Arbeit bereits berichtet -, daß die chiralen Binaphthylderivate keine nennenswerte Diastereoselektivität erkennen lassen.
Nachstehend wird daher lediglich über die Darstellung und Eigenschaften einiger O,O'-(6,6'-Dibrom-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphat-Derivate berichtet.

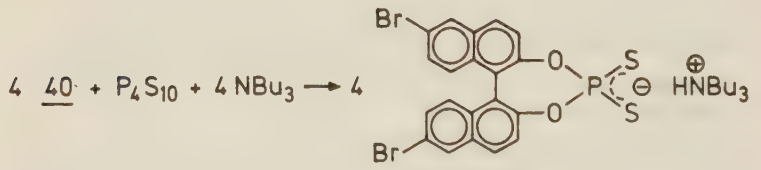
In Analogie zur Darstellung des unsubstituierten Esters (RS)-4 erhält man aus 6,6'-Dibrom-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl [98] 40 und P_4S_{10} nach Gl. 31 den Dithiophosphorsäureester 41 in gelblichen Kristallen vom Schmp. 252.5 - 254 °C (Zers.).
Der gegenüber der Synthese von 4 deutlich trägere Reaktionsverlauf ist auf den desaktivierenden Einfluß der



40 41 Gl. 31

Bromsubstituenten zurückzuführen.

Unter milderen Bedingungen verläuft die Thiophosphorylierung von 40 in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Tributylamin gemäß Gl. 32.



Gl. 32

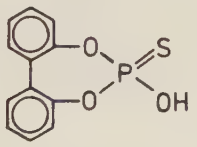
42

Ähnlich wie bei der Darstellung von (−)-7b und (RS)-32 ist die Reaktion in siedendem Toluol nach 30 min beendet und ergibt das Tributylammoniumsalz 42 mit 76 % Ausbeute als gelbliche Kristalle, die bei 175 - 176.5 °C schmelzen.

42 kristallisiert aus Benzol in hellgelben Prismen, die ab 107 °C sintern und bei 177 - 180 °C schmelzen. Eine

DTA/TG-Untersuchung zeigt, daß das Salz 1 Äquivalent Benzol enthält, das zwischen 109 und 127 °C abgespalten wird. Die DTA-Quadrupol-MS-Kopplung belegt durch einen Basispeak bei m/z = 78 die Identität des inkludierten Benzols.
Dieses Verhalten zeigt auch der unsubstituierte O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphorsäureester (RS)-4, der 1 Äquivalent Benzol in Kristall bindet, welches unter DTA/TG-MS-Bedingungen zwischen 100 und 125 °C abgetrennt wird.

Die Eigenschaft, Lösungsmittelmoleküle in z.T. definierter Stöchiometrie im Kristall zu binden, ist an Verbindungen mit der Struktureinheit des 1,1'-Binaphthyls und des Biphenyls häufig [88d,90,93,98b,c,103a] beobachtet worden.
Auch das axial chirale, jedoch unter normalen Bedingungen nicht in die Enantiomeren spaltbare 2,2'-Biphenylylenthiophosphat 43 kristallisiert aus Ether



43

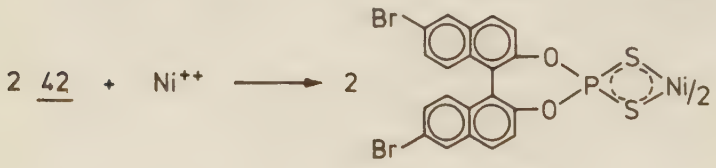
als 1 : 1 - Solvat [15].

Die einschlägige Literatur über Clathrate und Einschlußverbindungen [106,107] zitiert keine Beispiele für die an Biarylen offenbar bevorzugt auftretende

Solvat-Bildung.

Bemerkenswerterweise bildet der dibromsubstituierte saure Ester 41 ebensowenig ein Benzol-Solvat wie sein (–)-α-Methylbenzylammoniumsalz (–)-MBA-41. Obwohl dieses aus dem Ester 41 und der stöchiometrischen Menge (–)-MBA (vgl. S. 45) in quantitativer Ausbeute erhaltene Salz im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum zwei um 5.5 Hz getrennte Signale der Diastereomeren von gleicher Intensität aufweist, konnte in verschiedenen Lösungsmittelsystemen wie $CHCl_3$/Hexan, Benzol/Aceton/Hexan, Ethanol/Hexan oder Isopropylalkohol/Wasser keine Diastereomerentrennung durch fraktionierte Kristallisation erzielt werden.

Aus einer Eisessig-Lösung des Tributylammoniumsalzes 42 läßt sich nach Gl. 33 mit Ni^{2+}-Ionen im gleichen Solvens der diastereomere Komplex Bis-[O,O'-(6,6'-di-



Gl. 33

44

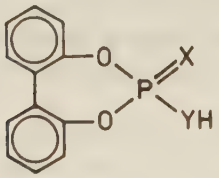
brom-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphato]nickel(II) 44 mit sehr hoher Ausbeute als hell-braunviolettes Pulver fällen, das sich unterhalb 350 °C thermisch nicht verändert. 44 ist bei Raumtemperatur in allen nichtkoordinierenden Lösungsmitteln vollständig unlöslich; in Pyridin

bzw. in THF oder Dimethylacetamid löst sich der Komplex unter Adduktbildung mit grüner bzw. gelber Farbe.
Zur Reinigung läßt sich der Komplex aus siedendem 1-Methylnaphthalin (Sdp. 240 ^{o}C) umkristallisieren, aus dem man ihn in bräunlich-violetten mikrokristallinen Nadeln erhält.

Aufgrund seiner extremen Schwerlöslichkeit, die im Gegensatz steht zu den Salzen 42 und (–)-MBA-41 sowie des Esters 41, ist weder ein Elektronenspektrum in Lösung noch ein ^{31}P-NMR-Spektrum registrierbar.
Die elementaranalytische Zusammensetzung sowie das FD-Massenspektrum bezeugen jedoch die Identität des Komplexes 44.

8. Überprüfung einer Literaturangabe über die Chiralität des 2,2'-Biphenylylenphosphorsäureesters

VITERBO und JACQUES [108] erwähnen in einer Patentschrift zur Darstellung des optisch aktiven 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diylphosphorsäureesters als Racematspaltungsagens die gelungene Enantiomerentrennung des 2,2'-Biphenylylenphosphats 45 [15] mit Cinchonidin



43 : X = S, Y = O
45 : X = Y = O
46 : X = Y = S

ohne detaillierte Angaben.
Durch diese Notiz angeregt, versuchten wir, diesen Vorgang nachzuvollziehen, obwohl diesbezügliche Untersuchungen an dem entsprechenden Dithiosäureester 46 keine Bildung trennbarer diastereomerer Salze ergeben hatten [109].

Es zeigte sich, daß wir im Gegensatz zu loc. cit. 108 weder mit Cinchonidin noch mit (−)-α-Methylbenzylamin [(−)-MBA] eine Auftrennung des Esters 45 in diastereomere Salze erreichen konnten.
Aus einer schwerlöslichen Kristallfraktion des (−)-MBA-Salzes des Esters 45 wird mit HCl bei 0 °C optisch inaktives 45 freigesetzt. In ähnlicher Verfahrensweise ist

auch mit Hilfe von Cinchonidin keine Racematspaltung dieses Esters zu erzielen.

^{31}P-NMR-Spektren des potentiell racemischen 45 mit jeweils äquimolaren Mengen 7 verschiedener, optisch aktiver Amine in $CDCl_3$ zeigten ausschließlich Singuletts; Anzeichen für eine Diastereomeren-Bildung waren mit dieser Methode auch bei -30 °C nicht zu erkennen. Eine Isolierung optischer Isomerer der 2,2'-Biphenylylenphosphate 43, 45 und 46 wäre auch insofern außergewöhnlich, als 2,2'-verbrückte, jedoch in 6,6'-Stellung unsubstituierte Biphenyle als optisch instabil bekannt sind [110-114].

Eine extreme Solvensabhängigkeit zeigt das ORD-Spektrum des (+)-MBA-Salzes des Esters 45 (Abb. 10). Während

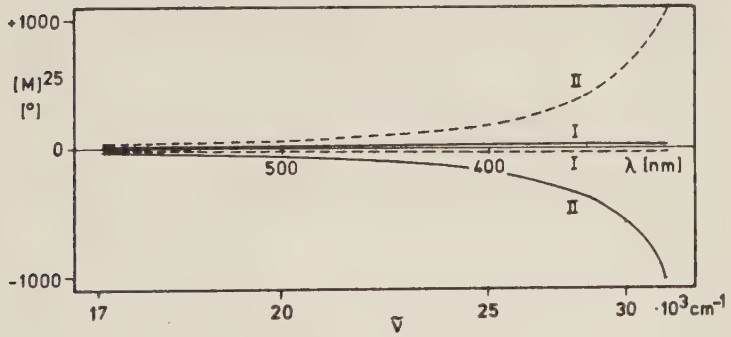


Abb. 10 : ORD-Spektren von (+)-MBA-45 (——) bzw. (−)-MBA-45 (---) in Ethanol (I) und $CHCl_3$ (II)

eine Ethanol-Lösung einen ausgesprochen flachen ORD-Kurvenverlauf im rechtsdrehenden Bereich mit $[M]^{25}_{334} = + 34.2\ ^{o}$ aufweist, bewegen sich die molaren Drehungen einer $CHCl_3$-Lösung bis $\lambda = 297$ nm ausschließlich im negativen Rotationsbereich. Dabei ist der monotone Anstieg dieser Kurve sehr viel steiler als im Medium Ethanol, bei $\lambda = 297$ nm ist ein Wert von $[M]^{25}_{297} = - 1990\ ^{o}$ erreicht.

Entsprechende Lösungen des (−)-MBA-Salzes verhalten sich in ihren ORD-Kurven spiegelsymmetrisch zu denen des (+)-MBA-Salzes.

Die starke Abhängigkeit der optischen Rotation einer gelösten Substanz von der Natur des Lösungsmittels ist seit langem bekannt; vergleichsweise selten ist dagegen eine Umkehr des Drehsinns beim Wechsel des Solvens [115,116] (vergl. dazu auch Kap. 9.1).

9. Spektroskopische Untersuchungen

9.1 Optische Rotationsdispersion (ORD)

Die ORD-Spektren des Esters (–)-7, seiner Salze und S-Alkylester wie auch des Silber(I)-Komplexes weisen im sichtbaren Spektralbereich, wie das Spektrum des zugrundeliegenden (–)-Menthols (–)-6, negative Drehungen auf. Die Abb. 11 zeigt, daß die negativen COTTON-Effekte des Esters (–)-7 und des Methylesters (–)-12a bei $\bar{\nu} \approx 38000\ cm^{-1}$ liegen, während der des Silber(I)-Komplexes (–)-16 deutlich rotverschoben bei $\bar{\nu} \approx 32000\ cm^{-1}$ gefunden wird.

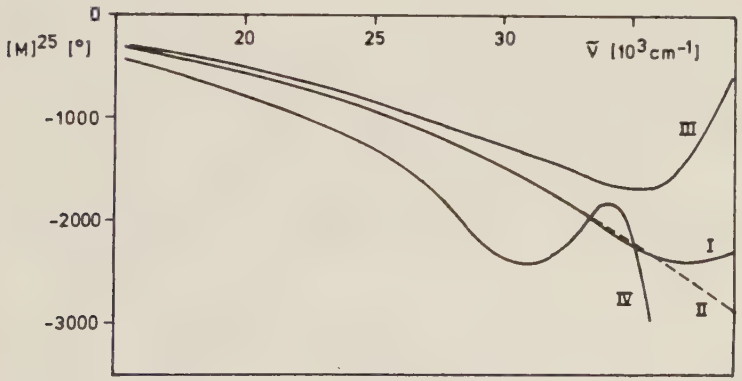


Abb. 11 : ORD-Spektren von (–)-7 (I), (–)-7a (II), (–)-12a (III) und (–)-16 (IV) in Cyclohexan

Die Rotation des Ammoniumsalzes (−)-7a dagegen weist bis $\bar{\nu}$ = 41000 cm^{-1} kein Extremum auf.

Die chiroptischen Eigenschaften von Systemen mit polaren Chromophoren sind erfahrungsgemäß von einer deutlichen Solvensabhängigkeit geprägt [115,116]. Diese Erscheinung ist beim Disulfan (−)-10 besonders auffällig.
Wie Abb. 12 zeigt, weist dessen Lösung in Ethanol

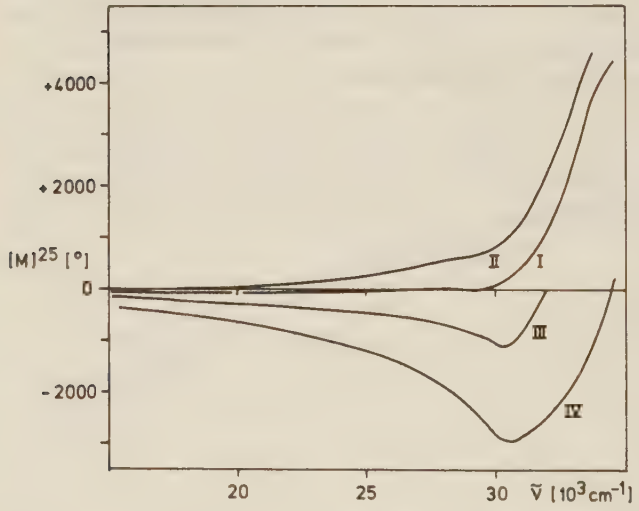


Abb. 12 : ORD-Spektren des Disulfans (−)-10 in Cyclohexan (I), Toluol (II), Aceton (III) und Ethanol (IV)

eine mit der Wellenzahl steil zu negativeren Werten verlaufende ORD-Kurve auf. In Cyclohexan-Lösung hingegen ist der Kurvenverlauf wesentlich flacher und die Drehwerte sind gekennzeichnet durch viel geringere negative Beträge. Bei $\bar{\nu}$ = 26300 cm^{-1} ändert sich darüber hinaus in diesem Falle die Drehrichtung.

In Ethanol wie in Cyclohexan tritt ein negativer COTTON-Effekt bei $\bar{\nu}$ = 32000 - 34000 cm^{-1} auf; die in beiden Lösungsmitteln identischen UV-Spektren von (−)-10 zeigen bei $\bar{\nu}$ = 38000 - 40000 cm^{-1} eine nur flache Schulter mit ε = 6600 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

In Abb. 12 sind zusätzlich die ORD-Kurven dieser Substanz in Toluol und Aceton wiedergegeben, Lösungsmittel, deren Polarität zwischen denen der beiden erstgenannten liegt.
Die unterschiedlichen ORD-Spektren von (−)-10 in Toluol, Cyclohexan, Aceton und Ethanol erlauben jedoch keine Korrelation mit Polaritätsparametern [117,118] dieser Solventien.

Gemeinsame Strukturelemente der in der Literatur beschriebenen Substanzen mit lösungsmittelsensitiven ORD- bzw. CD-Spektren sind im wesentlichen >C=O -, [115,116] >C=S -, [119] >P=O - und >P=S -Gruppierungen [120-123].

Diese Abhängigkeit von der Natur bzw. Polarität des verwendeten Solvens tritt besonders deutlich bei den optisch aktiven Phosphor(V)-Verbindungen $R^1R^2R^3P{=}X$ ($R^1 \neq R^2 \neq R^3$, X = O,S) zutage [120-123].

In einigen Fällen wurden als Ursache dieser Phänomene die Konkurrenz des Lösungsmittels um intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und die daraus resultierenden Veränderungen der im vorstehenden beschriebenen Chalkogen-Chromophore in Betracht gezogen [119,123].

Die ORD-Solvensabhängigkeit der Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexe (−)-8 bzw. (−)-14 ist nicht so ausgeprägt wie die des Disulfans (−)-10.

In Tab. 7 sind die mit den Lösungsmitteln $CHCl_3$,

Solvens	Konzentration [g/100 ml]	$[M]^{25}$ bei 570 nm	$[M]^{25}$ bei 450 nm
$CHCl_3$	0.0623-0.202	- 1205 °	- 1523 °
Toluol	0.0639-0.616	- 948 °	- 1122 °
Cyclohexan	0.0613-0.374	- 1305 °	- 1383 °

Tab. 7 : Molare Drehungen des Nickel(II)-Komplexes (−)-8 bei 25 °C in verschiedenen Lösungsmitteln

Toluol und Cyclohexan variierenden molaren Drehungen des Nickelkomplexes (−)-8 an den beiden Punkten maximaler negativer Drehungen aufgeführt. In diesen Lösungen erweist sich die Konzentration als ohne Einfluß auf die [M]-Werte.

Wie Abb. 13 zeigt, weisen die ORD-Spektren der Bis-Chelatkomplexe (−)-8 und (−)-14 negative

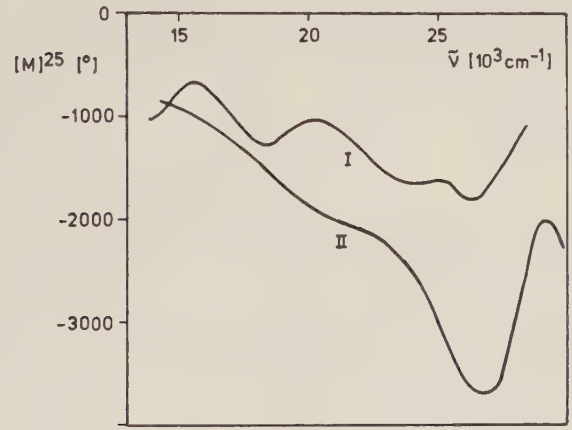


Abb. 13 : ORD-Spektren von (−)-8 (I) und (−)-14 (II) in Cyclohexan bei 25 °C

COTTON-Effekte bei $\bar{\nu} \approx$ 14500 und 19700 bzw. 20500 cm^{-1} auf, bei den Wellenzahlen also, die für die entsprechenden d-d-Absorptionsmaxima bei $\bar{\nu}$ = 14500 und 19100 bzw. 21300 cm^{-1} gefunden werden.

Die ORD-Spektren der Tris-Chelate (+)-24 und (+)-25 des Cobalt(III) bzw. des Chrom(III) wurden bereits in Kap. 4 im Zusammenhang mit deren diastereoselektiver Synthese diskutiert.

In der Reihe des optisch aktiven (S)-(+)-O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphats (S)-4 [10],

seines Disulfans (S,S)-35 und des Palladium(II)-Komplexes (S,S)-37 zeigen die ORD-Spektren im UV-Bereich gleichsinniges Verhalten (vgl. Abb. 14).

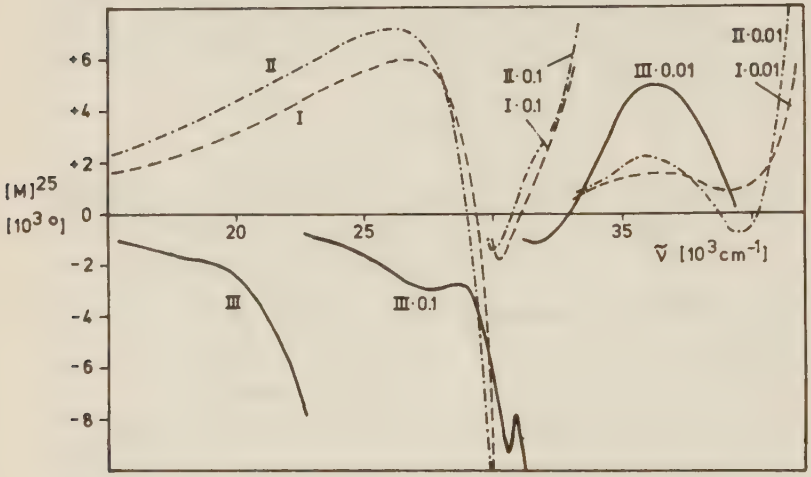


Abb. 14: ORD-Spektren von (S)-4 (I) und von (S,S)-35 (II) in Methylcyclohexan sowie von (S,S)-37 (III) in $CHCl_3$ bei 25 °C (Die Zahlen an den Kurven geben einen veränderten Ordinatenmaßstab an)

Möglicherweise ist es das Biarylsystem, das Anlaß gibt zu einem gemeinsamen Minimum bei $\bar{\nu} \approx 30000\ cm^{-1}$, einem intensiven Maximum bei $\bar{\nu} \approx 36000\ cm^{-1}$ und einem Minimum bei $\bar{\nu} \approx 39400\ cm^{-1}$.

Der ähnliche Verlauf der ORD-Kurven des Esters (S)-4 und dessen Disulfan (S,S)-35 erklärt sich durch das Vorliegen der gleichen, unveränderten Biaryldithiophosphat-Einheit in beiden Verbindungen.

Im Gegensatz dazu zeigt der Pd(II)-Komplex (S,S)-37 des Chelatbildners (S)-4 stark negative Rotationswerte im langwelligen Bereich; allen Derivaten (S)-4, (S,S)-35 und (S,S)-37 gemeinsam ist jedoch ein positiver COTTON-Effekt bei $\bar{\nu}$ = 29000 - 30000 cm^{-1}.

9.2 NMR-Spektroskopie

a) ^{31}P-NMR-Spektroskopie

Während die ^{31}P-NMR-Verschiebungen der in Tab. 8 aufgeführten O,O'-Dimenthyldithiophosphat-Derivate in die

Substanz	Solvens	Konz. [%]	δ_P [ppm]
(−)-7	$CDCl_3$	7.6	82.0
(−)-10	CCl_4	7.9	82.3
(±)-10	$CDCl_3$	8.3	81.8, 81.6, 80.4, 79.3, 78.2
(+)-24	Hexan	14.2	81.8
(−)-8	CH_2Cl_2	7.0	87.0
(±)-8	MeCyhex.[a]	4.6	87.5, 87.5, 87.4
(−)-12a	$CHCl_3$	3.0	92.5, $^3J_{PSCH}$=16.6 Hz
(−)-12b	$CDCl_3$	9.3	92.3
(−)-14	C_6H_6	5.5	98.4
(±)-14	Hexan	6.9	98.1, 98.1, 97.9
(−)-16	Toluol	10.0	103.95

Tab. 8 : Chemische Verschiebungen δ_P von O,O'-Di-(−)- bzw. -(±)-menthyldithiophosphaten und der O,O'-Diaryldithiophosphate 30, 47, 48 und 49

a) MeCyhex. = Methylcyclohexan

Substanz	Solvens	Konz. [%]	δ_P[ppm]
(+)-7b	MeCyhex/[a] C_6D_6, 7:3	4.6	107.5, 107.5
(−)-7b	C_6H_6	14.5	107.8
(−)-7a	CH_3OH	14.0	108.8
30	C_6H_6	24.5	78.4
48	$CDCl_3$	19.0	78.6
47	$CDCl_3$	3.6	85.7
49	$CDCl_3$	6.9	84.4

Tab. 8 (Fortsetzung)

für O,O'-Dialkyldithiophosphate $(RO)_2P(S)SR'$ charakteristischen Bereiche [17,85,124] fallen, sind die Signallagen der cyclischen O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphate (Tab. 9) um ca. 10 - 20 ppm nach niedrigen Feldstärken verschoben.

Substanz	Solvens	Konz. [%]	δ_P[ppm]
(RS)-4	C_6H_6	1.7	95.7 [10]
41	$C_6H_5NO_2$	7.2	97.5
46	$CDCl_3$		97.0 [15]
(RS)-35	CCl_4	4.0	102.8, 101.8
(S,S)-5	$CDCl_3$	0.1	104.0 [10]
(R,R)-5	$CDCl_3$	0.1	104.0 [10]
(RS)-28	C_6H_6	7.5	110.6, 108.6, $^3J_{PSCH}$= 13.7 Hz bzw. 12.7 Hz

Tab. 9 : Chemische Verschiebungen δ_P von O,O'-(1,1'-Biaryl-2,2'-diyl)-dithiophosphaten

Substanz	Solvens	Konz. [%]	δ_P[ppm]
(RS)-27	CCl_4	10.6	111.1, $^3J_{PSCH}$=14.7 Hz
(RS)-26	$CDCl_3$	1.9	113.1
(RS)-37	$C_6H_5NO_2$	0.4	114.25
(S,S)-37	$C_6H_5NO_2$	0.4	114.25
(−)-MBA-41	$CDCl_3$	8.6	129.5, 129.4; $\Delta\nu$=5.9 Hz
(-,RS)-33	$CDCl_3$	0.5	129.9, 129.5; $\Delta\nu$=14.7 Hz
(RS)-32	$CHCl_3$	5.5	130.4
42	$CHCl_3$	6.5	130.5
(RS)-34	CH_3OH	19.3	132.0 (10)

Tab. 9 (Fortsetzung)

Diese Drift ist schematisch in Abb. 15 veranschaulicht.

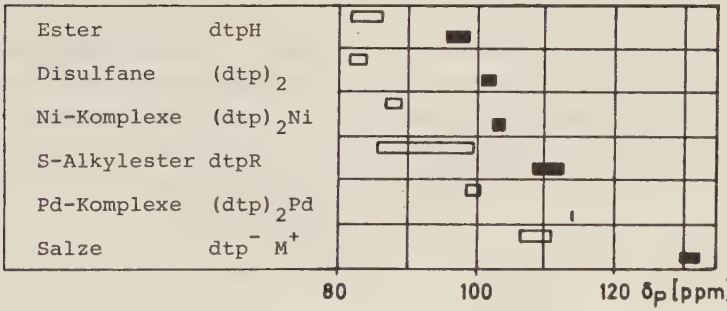
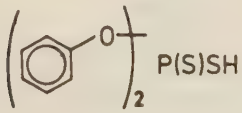
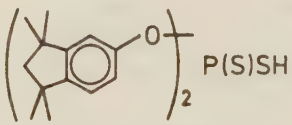


Abb. 15 : δ_P-Bereiche von Derivaten der acyclischen O,O'-Dialkyldithiophosphate (▭) (17,85,124) sowie von Abkömmlingen der cyclischen O,O'-(1,1'-Biaryl-2,2'-diyl)-dithiophosphate (▬) (vgl. Tab. 9 und loc. cit. 15); dtp : $(RO)_2P(S)S$

Diese sehr deutliche Verschiebung zu tieferem Feld ist offenbar auf die Verbrückung der Arylsysteme in den O,O'-(1,1'-Biaryl-2,2'-diyl)-dithiophosphat-Derivaten zurückzuführen, denn unverbrückte Arylsubstituenten, wie sie in dem Ester 30 und seinem Ni(II)-Komplex 47 [81] bzw. im O,O'-Bis-(1,1,3,3-tetramethyl-5-indanyl)-dithiophosphat 48 und dessen Nickelkomplex 49 [125] vorliegen,



30



48

verursachen eine nur geringfügige Hochfeldverschiebung (vgl. Tab. 8).

Die im vorstehenden wie auch in Kap. 5.3 näher beschriebene ^{31}P-Tieffeldverschiebung wird höchstwahrscheinlich durch die erzwungene Spreizung des O-P-O -Bindungswinkels in den cyclischen Biaryldithiophosphaten verursacht.

b) ^{1}H-NMR-Spektroskopie

Das allen Verbindungen der Dimenthyldithiophosphat-Reihe gemeinsame komplexe Bild ihrer 60 MHz - ^{1}H-NMR-Spektren läßt trotz der geringen Auflösung die Zuordnung einiger Protonengruppen zu (Abb. 16).

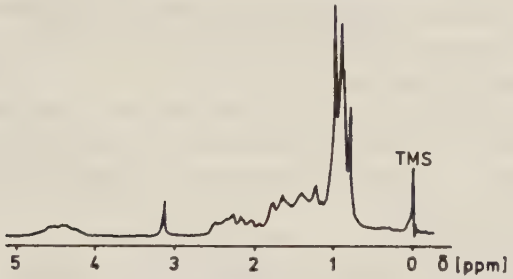
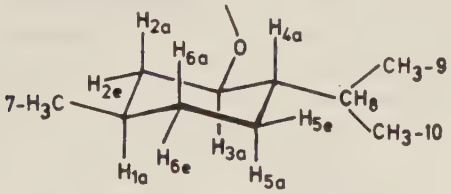


Abb. 16 : 60 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum des Esters (−)-7 (7.6 %, $CDCl_3$)

Die Methylgruppen CH_3-7, -9 und -10 in (−)-7 werden

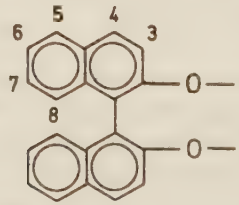


von zwei überlagerten Dubletts mit $^3J_{HH}$ = ca. 6 - 7 Hz repräsentiert, die als pseudo-Triplett bei δ_H = 0.88 ppm erscheinen. Gestützt auf Untersuchungen von MISLOW et al. [126] sowie von HÄGELE et al. [127] sind den Multipletts bei δ_H = ca. 1.5, 2.3 und 4.5 ppm die Protonengruppen H_{2a}, H_{4a}, H_{1a}, H_{6e} und H_{5e}; H_8 und H_{2e} bzw. H_{3a}

zuzuordnen.

Der S-Methylester (-)-12a und der S-sec-Butylester (-)-12b sind durch ihre ^{1}H-NMR-Spektren gut identifizierbar, da die zum Schwefel α-ständigen Protonen durch ihre Tieffeldverschiebung nach δ_{H_3} = 2.33 bzw. 3.28 ppm sowie die Kopplungskonstante $^{3}J_{PSCH}$ des S-Methylesters von 17 Hz vom Grundspektrum der Menthyleinheit ausreichend separiert sind.
Die Signale liegen damit in einem Bereich, der für Protonen der CH-S-P=S - Gruppierung in zahlreichen insektiziden O,O,S-Trialkyldithiophosphaten ermittelt wurde [83,84].
Das acide Proton des Esters (-)-7 (vgl. Abb. 16), dessen Signallage stark solvensabhängig ist, erscheint in 7.6 %iger $CDCl_3$-Lösung als Singulett bei δ_H = 3.12 ppm.

Die Verbindungen der 1,1'-Binaphthyl-2,2'-dioxy-Reihe zeigen ^{1}H-NMR-Spektren des $[ABKLMN]_2$-Typs, dessen Symbole den Protonen H_3 bis H_8 des Strukturelements 31a entsprechen.



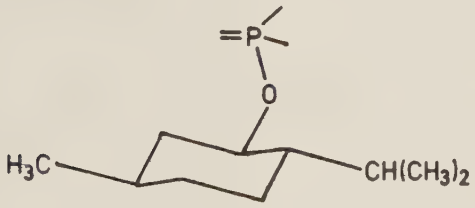
31a

In den Spektren der ausreichend löslichen Verbindungen (RS)-26, (RS)-27 und (RS)-28 geben die entschirmten Protonen H_3 und H_8 sowie die H_4- bis H_7 - Gruppe Anlaß zu je einem Multiplett bei δ_H = 7.90 bzw. 7.30 ppm.
Im S-Methylester (RS)-26 ist das Signal der CH_3-Gruppe durch ^{31}P-H-Kopplung bei δ_H = 2.50 ppm zum Dublett mit $^3J_{PSCH}$ = 18.5 ± 0.5 Hz aufgespalten.

9.3 IR-Spektroskopie

Für die IR-Spektren der in dieser Arbeit beschriebenen O,O'-Diorganodithiophosphate können nur im Falle der Menthylderivate Absorptionsbanden mit einiger Sicherheit zugeordnet werden. Die Spektren der Binaphthyl-Verbindungen sind sehr bandenreich, so daß Zuordnungen noch viel schwieriger werden.
Die ausführlichen Daten der IR-Spektren finden sich im experimentellen Teil.

Im einzelnen läßt sich folgendes sagen: Sämtliche Spektren der Dimenthyldithiophosphate zeigen zwischen $\bar{\nu}$ = 3000 und 900 cm^{-1} ein nahezu gleiches Bild, das von der Menthylphosphatgruppierung geprägt wird.



Von größerer Variabilität sind die Bandenlagen unterhalb 900 cm^{-1}, die auf P=S-, P-S- sowie Metall-S-Schwingungen zurückzuführen sind. Aufgrund von Normalkoordinatenanalysen, die von FERNANDO et al.[128] an $[(CH_3O)_2PS_2]_2Ni$ und $[(C_2H_5O)_2PS_2]_2Ni$ durchgeführt wurden, sowie aus grundlegenden Arbeiten von THOMAS[129] wurden für die Dimenthyldithiophosphate die nachstehenden Zuordnungen getroffen.

Substanz	ν_s(PO) [+ν_s(PS)]	ν_{as}(PO)	ν_{as}(PS) bzw.ν(P=S)	ν_s(PS) [+ν_s(PO)]	ν_s(MS)
(−)-7	836 m	795 w	666 s	550 m	
(−)-12a	827 s	805 m	675 s	548 s	
(−)-12b	823 s	806 m	676 s	560 m	
(−)-10	827 m	805 w	662 s	554 m, 540 m	
(−)-7a	820 m	801 s	671 s	570 m	
(−)-7b	820 s	801 s	672 s	572 m	
(±)-7b	820 s	802 s	670 s	576 m	
(−)-16	818 m	801 s	630 s	565 m	356 w, 300 w
(−)-8	833 s	810 m	639 s	571 s	360 m
(±)-8	830 s	809 m	638 s	571 s	355 m
(−)-14	830 s	808 m	622 s	578 s	360 w, 318 m
(±)-14	830 s	807 m	625 s	577 s	360 w, 312 m
(+)-24	823 s	806 w	640 m 630 w	571 s	300 m
(+)-25	824 s	806 m	656 s, 645 m, 635 w	578 s	323 w, 312 m, 300 w

Tab. 10 : Charakteristische Valenzschwingungen von O,O'-Dimenthyldithiophosphaten (KBr-Verreibung)

Die symmetrische P-O - Valenzschwingung, die stark mit der P-S - Schwingung gekoppelt ist, findet sich im Bereich $\bar{\nu}$ = 818 - 836 cm^{-1} als mittelstarke Bande.
Von jeweils unterschiedlicher Intensität ist die Absorption der entsprechenden asymmetrischen P-O - Valenzschwingung, die zwischen 795 und 810 cm^{-1} liegt. Als starke Bande bei 630 - 656 cm^{-1} im Metallkomplexen und bei 662 - 676 cm^{-1} in den übrigen Verbindungen erscheint die asymmetrische P-S - bzw. P=S - Valenzschwingung, die für Dithiophosphate diagnostischen Wert besitzt[129].
In den Spektren der Metallkomplexe befinden sich die Metall-Schwefel-Valenzschwingungen in dem bei Dithiophosphatokomplexen bekannten Bereich von 300 - 360 cm^{-1} [128-131].
Die Spektren der optisch inaktiven Ni(II)- und Pd(II)-Komplexe (±)-8 bzw. (±)-14, die mit Ausnahme der ν(M-S)-Bande nahezu deckungsgleich sind und damit ihre geometrische Ähnlichkeit unterstreichen, unterscheiden sich in den Positionen einiger Banden geringfügig von den Spektren ihrer enantiomer reinen Analoga (−)-8 bzw. (−)-14.

9.4 Massenspektrometrie

Die EIMS-Spektren des O,O'-Di-(−)-menthyldithiophosphats (−)-7, seiner S-Ester (−)-12a und (−)-12b, der Komplexe 8, 14, (+)-24 und (+)-25 sowie seines Disulfans 10 zeigen einen nur schwachen Molekülpeak; als Basispeak

dominiert das Signal des Menthylradikalkations $C_{10}H_{19}^{+\cdot}$ mit m/z = 139.
Die Spektren der Salze (−)-7a und (−)-7b sind durch den primären Verlust von NH_3 bzw. NBu_3 im wesentlichen identisch mit dem Spektrum des zugrundeliegenden Esters (−)-7.
Charakteristisch für Cyclohexan-Homologe sind die in allen Spektren der Menthylderivate auftretenden Fragmente m/z = 95, 81, 69, 57, 55, 43 und 41 [132].

Die O,O'-Di-(−)-menthyldithiophosphato-Metallkomplexe fragmentieren unter MS-Bedingungen in ähnlicher Weise wie die Komplexe $[(RO)_2PS_2]_2Ni$ mit R = C_2H_5, Cyclohexyl [27] unter sukzessiver Abspaltung der entsprechenden Olefine zu den Bruchstücken $F^{+\cdot}$:

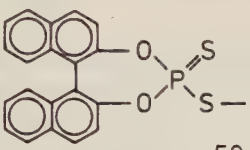
$$F^{+\cdot} = [M - (1, 2, .., 2n) \cdot C_{10}H_{18}]^{+\cdot}$$

für $[(C_{10}H_{19}O)_2PS_2]_nN$;
N = Ni, Pd, n = 2;
Co, Cr, n = 3

$C_{10}H_{18}$ = Menthen

Die von den sehr schwerflüchtigen Metallkomplexen (−)-8, (±)-8, (−)-14, (±)-14, (+)-24 und (+)-25 zusätzlich aufgenommenen FDMS-Spektren weisen mit Ausnahme des Silber(I)-Komplexes (−)-16 den Molekülpeak bzw. dessen angenähertes Isotopenverteilungsmuster als Basispeak oder sehr intensive Signalgruppe auf.

Die Derivate und Komplexe des O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphats 4, die das System des [2,1-d : 1',2'-f]-Dinaphtho-2-mercapto-2-thioxo-1,3,2-dioxaphosphepans 50 repräsentieren, zeigen



50

in ihren EIMS-Spektren aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit nur intensitätsschwache Molekülpeaks, die jedoch bei Anwendung der FDMS-Technik vorherrschend werden.
Basispeak in den EIMS-Spektren dieser Verbindungen ist das dem [2,1-b : 1',2'-d]-Dinaphthothiophen 38

Gl. 34

zuzuordnende Ion m/z = 284; unterhalb dieser Massenzahl erscheint in allen Spektren das vollständige, aus Literaturdaten bekannte [133] Massenspektrum dieses kondensierten Heteroaromaten.

Das Molekülion des Dinaphthothiophens 38 entsteht vermutlich ebenfalls im Verlaufe eines bevorzugt ablaufenden Spaltungs- und Umlagerungsprozesses (Gl. 34), wie er bei der analogen Verbindungsklasse der [d:f]-Dibenzo-2-thioxo-1,3,2-dioxa-phosphepane 51 gefunden

51 : X = SR, OR

52

wurde. Hier bildet sich nämlich stets mit hoher Intensität das Molekülion des Dibenzothiophens[91] 52.

Sämtliche Fragmente, die das intakte Binaphthylsystem enthalten, geben auch Anlaß zu entsprechenden doppeltgeladenen Ionen, so wie es auch von kondensierten Aromaten erwartet wird [132].

Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl. Chem. W. Poll und Herrn Dr. H. Wunderlich ausgeführt. Beiden Herren sei an dieser Stelle herzlich für ihr Entgegenkommen gedankt.

Herrn Prof. Dr. G. Hägele und Herrn Dr. W. Peters danke ich für die Aufnahme und Diskussion der Kernresonanzspektren.

Die Massenspektren dieser Arbeit wurden von Herrn Karras und Herrn Liehr aufgenommen. Ihnen sowie Herrn Dr. Keck gilt mein Dank für ihre Unterstützung.

Ebenso danke ich Frau Beate Rau für die gute Zusammenarbeit und die gewissenhafte und engagierte Hilfe.

C Experimenteller Teil

1. Chemische Analysenmethoden

Schwefel-Bestimmung

Substanzproben von 100 - 200 mg wurden mit Natriumperoxid in der PARR-Bombe aufgeschlossen. Der Schwefel wurde gravimetrisch als $BaSO_4$ bestimmt.

Phosphor-Bestimmung

Nach dem Natriumperoxid-Aufschluß in der PARR-Bombe wurde der Phosphor als Ammoniummolybdatophosphat gefällt, in ammoniakalischer Lösung als Magnesiumammoniumphosphat umgefällt und als Magnesiumpyrophosphat gravimetrisch bestimmt.

Brom-Bestimmung

Brom wurde nach dem Natriumperoxid-Aufschluß in der PARR-Bombe in salpetersaurer Lösung durch potentiometrische Titration mit 0.1 n $AgNO_3$ bestimmt.

Nickel-Bestimmung

Die Komplexe 44 und 49 wurden mit heißem ammoniakalischem Ethanol aufgeschlossen, für die Komplexe (−)-8 und (±)-8 war das Abrauchen mit konz. Salpetersäure erforderlich. In beiden Fällen wurde dann in ammoniakalischer Lösung mit EDTA gegen Murexid titriert [134].

Palladium-Bestimmung

Nach dem Aufschluß mit rauchender Salpetersäure wurde das Palladium gravimetrisch durch Fällung mit Diacetyldioxim bestimmt [136].

Silber-Bestimmung

Das Silber wurde nach Aufschluß mit konz. Salpetersäure durch potentiometrische Titration mit 0.01 n NaCl-Lösung bestimmt.

Cobalt-Bestimmung

Die Substanz wurde mit konz. Salpetersäure aufgeschlossen und der Metallionengehalt mit 0.1 m EDTA volumetrisch bestimmt [134].

Chrom-Bestimmung

Das Chrom wurde iodometrisch bestimmt, nachdem die Substanz mit konz. Salpetersäure aufgeschlossen, das Cr(III) mit Bromwasser/NaOH zum Cr(VI) oxidiert und überschüssiges Hypobromit mit Phenol zerstört wurde [135].

Säureäquivalent-Bestimmung

Die Bestimmung der Säureäquivalentgewichte durch Titration mit 0.01 n NaOH-Lösung wurde mit dem Titroprint E 475 der Fa. Metrohm, Herisau (Schweiz), mit angeschlossener automatischer Bürette, Modell Dosimat E 535, durchgeführt.
Konduktometrische Titrationen von Ammoniumsalzen in wäßrigem Ethanol wurden mit 0.5 n NaOH-Lösung unter Ver-

wendung des Konduktometers E 527 der o. g. Firma ausgeführt.

2. Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden

Schmelzpunktbestimmung

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden in zugeschmolzenen Röhrchen mit dem Schmelzpunktbestimmungsapparat SMP-20 (nach Dr. Tottoli) der Fa. Büchi, Flawil (Schweiz), unter Verwendung eines geeichten Thermometersatzes bestimmt.
Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte oberhalb 250 °C wurden entweder mit dem Schmelzpunktbestimmungsapparat der Fa. Wagner und Munz, München, oder aus dem entsprechenden Peak der DTA-Kurve (s. dort) ermittelt.

Dampfdruck-Osmometrie

Die osmometrischen Messungen zur Ermittlung der Molmasse bzw. des Assoziationsgrades in Toluol- und Chloroformlösungen wurden bei 45 bzw. 37 °C mit einem Dampfdruck-Osmometer der Fa. Knauer, Berlin, durchgeführt. Zur Aufnahme der Eichgeraden wurde Stearinsäuremethylester verwendet.

Polarimetrie

Zur Aufnahme der ORD-Spektren wurde das Polarimeter 241 MC der Fa. Perkin-Elmer, Bodenseewerk, verwendet, das durch seine Ausrüstung mit einer Hg-Dampf-Lampe sowie

einer Iod/Quarz bzw. Deuteriumlampe die kontinuierliche Messung der optischen Rotation im Wellenzahlbereich von ca. 13000 bis 47000 cm^{-1} gestattete.
Die werkseitig angegebene Genauigkeit der Drehwert-Anzeige von $\pm$ 0.002 ^{o} konnte durch 5-, 20- oder 50fache Akkumulation weiter verbessert werden. Die reziproke Lineardispersion als Maß der Monochromasie betrug 1.5 nm/mm bei 600 nm und 1.7 nm/mm bei 250 nm.
Die verwendeten thermostatisierbaren Küvetten mit Quarz-Suprasil-Fenstern standen in Schichtlängen von 1.000, 0.500, 0.100, 0.020 und 0.005 dm zur Verfügung.

Elektronenspektroskopie

Die Aufnahme der in Transmission gemessenen Lösungsspektren erfolgte mit dem registrierenden Spektralphotometer DMR 21 der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen. Zur Verwendung kamen abgeglichene Küvettensätze aus Quarz-Suprasil mit PTFE-Stopfen.
Zur Aufnahme der Festkörperspektren in Remission wurde der Remissionsaufsatz ZR 21 des DMR 21 unter Benutzung von Bariumsulfat als Weißstandard verwendet.

Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren der Substanzen wurden mit einem IR-Spektrometer Modell 283 der Fa. Perkin-Elmer, Bodenseewerk aufgenommen. Festkörper wurden als KBr-Preßlinge vermessen, die Flüssigkeiten in kapillarer Schichtdicke.
Neben der Angabe der Wellenzahl $\bar{\nu}$ der betreffenden Absorptionsbande wurden die relativen Bandenintensitäten

mit den Symbolen s = sehr stark, m = mittelstark, w = gering, br = breit und sh = Schulter angenähert charakterisiert. Valenzschwingungen wurden mit ν gekennzeichnet.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren der Festkörper wurden mit einem doppelfokussierenden Massenspektrometer der Fa. Varian MAT, Bremen, Modell 311 A aufgenommen. Die Proben wurden über den Direkteinlaß eingeführt. Im experimentellen Teil werden Molekülionen $M^{+\cdot}$ und charakteristische Fragmentionen mit ihren relativen Intensitäten bezogen auf den Basispeak (rel. Int. = 100 %) angegeben [137]. Bei Anwendung der Felddesorptions-Massenspektrometrie (FDMS) wird, wenn nicht anders erwähnt, der jeweils intensivste Isotopenpeak einer Signalgruppe genannt.
Die Aufnahmebedingungen der Elektronenstoß-Ionisations-Massenspektren (EIMS) werden durch die Ionisierungsenergie in eV, den Emissionstrom in µA, die Quellentemperatur (QT) und die Probentemperatur (PT) in °C angegeben.
Die Bedingungen der FDMS-Spektren werden mit der Beschleunigungsspannung in kV, dem Fadenheizungsstrom in mA und der Quellentemperatur in °C näher charakterisiert. Als Emitter wurde ein nach der „Emitter-Dipping"-Technik [138] beladener, aktivierter Wolframdraht verwendet.

Kernresonanzspektroskopie

Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden mit dem 60 MHz-NMR-Spektrometer R-24 B der Fa. Hitachi Perkin-Elmer mit Permanentmagnet aufgenommen. Die mit dem internen Standard Tetramethylsilan versehenen Probelösungen wurden in 5 mm-Röhrchen vermessen.
^{31}P-NMR-Spektren wurden - weitgehend unter Protonenentkopplung (mit $^{31}P\{^{1}H\}$ bezeichnet) - mit dem Multikernresonanzspektrometer HX-90 R der Fa. Bruker Physik, Karlsruhe, bei einer Meßfrequenz von 36.434 MHz unter Anwendung der Fourier-Transform-Technik gemessen.
Es wurden 10 mm-Proberöhrchen verwendet; beim Einsatz nichtdeuterierter Lösungsmittel wurden in ersteren mit D_2O oder $CDCl_3$ gefüllte 5 mm-Röhrchen zentriert.

Die chemischen Verschiebungen δ_P sind auf die Referenzsubstanz 85 %ige Phosphorsäure, der der Wert δ_P = 0 ppm zugeordnet wird, bezogen. Alle chemischen Verschiebungen δ_H und δ_P sind positiv definiert für zunehmende Resonanzfrequenzen [139].
Zur Charakterisierung der Signalaufspaltung werden folgende Symbole verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett und m = Multiplett sowie das Präfix „pseudo-" für angenäherte Multiplizitäten.

Differentialthermoanalyse und -gravimetrie

Das thermische Verhalten einiger der dargestellten Verbindungen wurde mit dem registrierenden Vakuum-Thermoanalyzer TA 1 der Fa. Mettler Instrumente AG, Greifensee-Zürich, untersucht. Mit dem Gerät werden gleichzeitig

die Diagramme der Thermoanalyse (TA) und der Thermogravimetrie (TG) sowie deren erste Ableitungen (DTA bzw. DTG) aufgenommen. Gegebenenfalls wurde zur simultanen Identifizierung flüchtiger Spaltprodukte das angeschlossene Quadrupol-Massenspektrometer QMG 511 der Fa. Balzers, Liechtenstein, eingesetzt.

Hochdruck-Flüssigchromatographie (HPLC)

Die chromatographische Einheitlichkeit einiger Metallkomplexe wurde mit dem HPLC-Gerät 870 der Fa. DuPont Instruments, Bad Nauheim, mit Brechungsindex-Detektor unter Verwendung entgaster Lösungsmittel überprüft.

Magnetische Messungen

Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden nach der Methode von FARADAY [140] mit dem Magneten B-E 10-C 8 der Fa. Bruker Physik AG, Karlsruhe, in Verbindung mit der elektronischen Mikrowaage Modell 4107 der Fa. Sartorius, Göttingen, durchgeführt.
Zur diamagnetischen Korrektur nach PASCAL wurden die in loc. cit. 141 aufgeführten Konstanten verwendet.
Es bedeuten: χ'_M = nach PASCAL korrigierte Molsuszeptibilität $[cm^3 \cdot mol^{-1}]$

μ_{eff} = effektives magnetisches Moment in BOHRschen Magnetonen, berechnet nach $\mu_{eff} = 2.83 \ (\chi'_M \cdot T)^{0.5}$

Erregerstromstärken: 2, 4 und 6 A

3. Ausgangsverbindungen

Die nachstehend aufgeführten Ausgangs- und Vergleichssubstanzen wurden nach Literaturmethoden dargestellt: 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl [142], 6,6'-Dibrom-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl [98c], 2-, 3- und 4-sec-Butylpyridin [143], O,O'-Diphenyldithiophosphorsäureester [81].

4. Darstellung der O,O'-Diorganodithiophosphorsäureester, ihrer Derivate und Metallkomplexe

4.1 O,O'-Di-(-)- bzw. O,O'-Di-(+)-menthyldithiophosphat

Tributylammonium-O,O'-di-(-)-menthyldithiophosphat (-)-7b

Unter Rühren versetzt man eine Lösung von 50.0 g (0.32 mol) (-)-Menthol und 30.4 g (0.164 mol) Tributylamin in 200 ml Methylcyclohexan mit 17.8 g (0.04 mol) P_4S_{10} und erhitzt zum Rückfluß, bis die H_2S-Entwicklung beendet ist. Sodann vertreibt man gelöstes H_2S durch Einleiten von trockenem Stickstoff und läßt die klare Lösung 12-24 Std. bei Zimmertemperatur stehen. Anschließend saugt man die entstandenen Kristalle ab und wäscht mit Ligroin (30-50 °C). Man erhält 78.9 g schneeweiße Kristalle, die mit der aus dem gekühlten Filtrat erhal-

tenen Nachfällung von 6.3 g vereinigt und aus Pentan umkristallisiert werden. Man gewinnt 77.2 g (82 %) schneeweiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 102-103 °C, gut löslich in allen organischen Lösungsmitteln, nicht merklich löslich in H_2O.

$C_{32}H_{66}NO_2PS_2$ (592.0) Ber. P 5.23 S 10.83
Gef. P 5.45 S 10.87
5.51 10.88

Äquivalentgewicht 588 (konduktometr. Verdrängungstitr.)

^{31}P-NMR (14.5 % in Benzol): δ_P = 107.8 ppm (t),
$^3J_{POCH}$ = 12.8 Hz

EIMS (70 eV, 60 µA, QT: 150 °C, PT: 95 °C): m/z = 406 ($[M - C_{12}H_{27}N]^{+\cdot}$, 0.4 %), 268 (7.6 %), 185 (5.2 %), 138 (62 %)

$[M]_D^{25}$ = - 601.5 ° (0.25 g/100 ml, Ethanol);
- 423.0 ° (0.20 g/100 ml, Cyclohexan)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2950 s, 2930 s, 2865 s, 2720 m, 2620 m, 2515 m, 1470 m, 1460 m, 1388 m, 1371 m, 1350 w, 1272 w, 1240 w, 1180 w, 1098 w, 1078 m, 1060 w, 1038 m, 1020 s, 1009 m, 997 m, 980 s, 965 s, 930 s, 882 m, 871 m, 820 m, 801 s, 742 w, 672 s, 595 w, 572 m, 511 w, 476 w, 420 w cm^{-1}

Tributylammonium-O,O'-di-(±)-menthyldithiophosphat (±)-7b

Gemäß der vorstehenden Vorschrift werden 25.0 g (0.16 mol) (±)-Menthol mit 15.2 g (82 mmol) Tributylamin und 8.90 g (20 mmol) P_4S_{10} umgesetzt. Das nach 2 Std. er-

haltene Kristallisat saugt man ab und wäscht mit Pentan. Ausb. 46.0 g (97 %) farblose, glänzende Kristalle, Schmp. 117.5-118.5 °C, löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

$C_{32}H_{66}NO_2PS_2$ (592.0) Ber. P 5.23 S 10.83
Gef. P 5.26 S 10.86
5.28 10.84

Äquivalentgewicht 596 (konduktometr. Verdrängungstitr.)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR, a) (4.6 % in Methylcyclohexan/C_6D_6 71 : 29, m/m): δ_P = 107.53 (s), 107.48 (s) ppm; $\Delta\nu$ = 2.20 ± 0.24 Hz; rel. Intensitäten 55 : 45

b) (Lösung wie unter a), jedoch mit zusätzlichen 0.09 g (−)-7b): δ_P = 107.90 (s), 107.84 (s) ppm; $\Delta\nu$ = 2.44 ± 0.24 Hz; rel. Int. 76 : 24

IR (KBr): identisch mit dem von (−)-7b

O,O'-Di-(−)-menthyldithiophosphorsäureester (−)-7

Eine Lösung von 11.84 g (20 mmol) (−)-7b in 160 ml Ethanol wird bei 0 °C unter Rühren zunächst tropfenweise mit 20 ml und nach 20 min Stehen bei 0 °C mit weiteren 40 ml 10 %iger wäßriger HCl versetzt. Man saugt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit H_2O und trocknet über P_4O_{10}. Ausb. 7.00 g (86 %), farblose Kristalle, Schmp. 81-81.5 °C, sehr gut löslich in allen organischen Lösungsmitteln, in H_2O nicht merklich löslich.

$C_{20}H_{39}O_2PS_2$ (406.6) Ber. P 7.62 S 15.76
Gef. P 7.59 S 15.84
7.59 15.87

Säureäquivalentgewicht 408

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (7.6 % in $CDCl_3$): δ_P = 82.03 (s) ppm

^1H-NMR (7.6 % in $CDCl_3$): δ_H = 0.83 (d, CH_3, $^3J \approx 6$ Hz), 0.94 (d, CH_3, $^3J \approx 6$ Hz), 1.24, 1.42, 1.67, 1.80 (jeweils pseudo-s, CH_2), 2.28 (m), 3.12 (s, S-H), 4.52 (m, CH) ppm

FDMS (+3/-5 kV, 5-10 mA, QT: 110 °C): m/z = 406 ($M^{+\cdot}$, 100 %)

$[M]_D^{25}$ = -391 ° (0.326 g/100 ml, Cyclohexan)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2960 s, 2930 s, 2870 m, 2850 m, 2580 w, 2550 w, 1468 m, 1451 m, 1390 m, 1380 m,sh, 1370 m, 1348 w, 1323 w, 1300 w, 1282 w, 1274 w, 1240 w, 1180 m, 1160 w, 1150 w, 1108 w, 1096 w, 1078 w, 1058 w, 1012 m, 996 m, 981 s, 968 s, 956 s, 948 s, 930 m,sh, 882 m, 833 m, 792 m, 768 w, 666 s, 592 w, 549 m, 507 w, 492 w, 468 w, 450 w, 415 w, 396 w, 350 w cm^{-1}

Ammonium-O,O'-di-(-)-menthyldithiophosphat (-)-7a

Eine Lösung von 2.53 g (6.22 mmol) (-)-7 in 70 ml Pentan wird unter Rühren mit NH_3 gesättigt; die entstandene weiße Suspension wird abgesaugt und mit Pentan gewaschen. Ausb. 2.64 g (prakt. quantitativ) farblose, feine verfilzte Nadeln, Schmp. 208.5-209 °C (Zers.), gut löslich in Alkoholen.

$C_{20}H_{42}NO_2PS_2$ (423.7) Ber. P 7.31 S 15.15
Gef. P 7.35 S 15.13
7.36 15.11

Äquivalentgewicht 415 (konduktometr. Verdrängungstitr.)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (14 % in CH_3OH): δ_P = +108.8 ppm (s)

EIMS (70 eV, 60 µA, QT: 175 °C, PT: 110 °C): m/z =
406 ($[M-NH_3]^{+\cdot}$, 0.2 %), 269 (6 %), 139 (100 %)

UV (c = $9.84 \cdot 10^{-4}$ m, Cyclohexan): $\bar{\nu}$ (ε) ≈ 44000 cm^{-1}
(3460 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

$[M]_{600}^{25}$ = -377 ° (0.239 g/100 ml, Ethanol)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3580 w, br, 3400 m, br, 3130 m, br, 2960 s, 2930 s, 2870 m, 1640 w, br, 1455 w, 1410 m, 1390 m, sh, 1370 w, sh, 1185 w, 1080 w, 1012 m, 997 m, 975 s, sh, 963 s, 930 m, 882 m, 870 m, 820 m, 800 m, 670 s, 570 m cm^{-1}

S-Methyl-O,O'-di-(−)-menthyldithiophosphat (−)-12a

Eine Lösung von 3.00 g (5.07 mmol) (−)-7b in 25 ml (0.4 mol) Iodmethan wird in einem verschlossenen Gefäß während 6 Std. bei 50 °C gerührt. Nach Stehen bei Zimmertemperatur über Nacht engt man zur Trockne ein, digeriert zweimal mit je 25 ml Pentan und engt die filtrierte Pentanlösung am Rotationsverdampfer (t_{Bad} = 40 °C) zur Trockne ein. Nach Impfen mit authentischer Substanz bzw. Reiben mit dem Glasstab erstarrt der farblose Sirup innerhalb mehrerer Stunden zu einer festen Kristallmasse. Ausb. 1.91 g (90 %) farblose Kristalle, Schmp. 52-53 °C, löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Umkristallisation aus 95 Vol.% Methanol-Wasser ergibt farblose Nadeln vom Schmp. 54.5-55 °C.

$C_{21}H_{41}O_2PS_2$ (420.7) Ber. P 7.36 S 15.25
Gef. P 7.42 S 15.43
7.50 15.41

Mol.-Masse 420 (osmometr. in Toluol, 45 °C)

^{31}P-NMR (3.0 % in $CHCl_3$): δ_P = 92.54 ppm (m, $^3J_{PSCH}$ = 16.6 ± 0.2 Hz)

^{1}H-NMR (4.4 % in $CDCl_3$): δ_H = 0.79 (d, CH_3), 0.91 (d, CH_3), 1.18, 1.27, 1.35, 1.63, 1.75 (jeweils pseudo-s, CH_2), 2.3 (m), 2.33 (d, S-CH_3, $^3J_{PSCH}$ = 17 Hz), 4.4 (m, CH) ppm

FDMS (+3/-5 kV, 0-5 mA, QT: 110 °C): m/z = 420 ($M^{+\cdot}$, 100 %)

$[M]_D^{25}$ = -357 ° (0.167 g/100 ml, Cyclohexan)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2960 s, 2950 s, sh, 2930 s, 2870 s, 2725 w, 1470 s, 1455 s, 1390 m, 1370 m, 1350 m, 1325 w, 1300 w, 1285 w, 1275 w, 1240 m, 1180 m, 1160 w, sh, 1152 m, 1108 m, 1097 m, 1080 m, 1060 m, 1015 s, 997 s, 983 s, 972 s, 960 s, 950 s, 935 s, sh, 882 s, 827 s, 805 s, 770 m, 707 w, sh, 700 w, 675 s, 595 w, 550 s, 510 m, 505 m sh, 470 m, 455 w, 420 w, 405 w, 360 w, 320 w cm^{-1}

S-sec-Butyl-O,O'-di-(-)-menthyldithiophosphat (-)-12b

Eine Lösung von 10.00 g (16.9 mmol) (-)-7b in 34.5 ml (300 mmol) frisch destilliertem 2-Iodbutan wird 40 Std. in inerter Atmosphäre bei Zimmertemperatur gerührt. Dann fällt man mit Pentan das entstandene $HNBu_3I$ aus,

filtriert und wäscht den Niederschlag gründlich mit Pentan. Filtrat und Waschflüssigkeit werden nach Trocknen mit $MgSO_4$ auf eine Kieselgel-Säule gegeben und mit Pentan eluiert. Das farblose Eluat engt man am Rotationsverdampfer (t_{Bad} = 50 °C) ein. Ausb. 7.75 g (prakt. quantitativ), farbloses Öl, das durch Lösen in Methanol, Filtrieren und erneutes Einengen gereinigt wird.

$C_{24}H_{47}O_2PS_2$ (462.7) Ber. P 6.69 S 13.85
Gef. P 6.68 S 13.97
6.67 13.90

Mol-Masse 468 (osmometr. in Toluol, 45 °C)

n_D^{20} 1.5085

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (9.2 % in $CDCl_3$): δ_P = 92.33 ppm (s)

^1H-NMR (14 % in CCl_4): δ_H = 0.75 (s, CH_3), 1.10 (s, CH_3), 1.37 (d, CH_2), 1.65 (m), 3.28 (pseudo-Oktett, S-CH), 4.27 (m, CH) ppm

EIMS (70 eV, 600 µA, QT: 180 °C, PT: 85 °C): m/z = 462 ($M^{+\cdot}$, 0.01 %), 420 ($[M-C_3H_6]^{+\cdot}$, 0.1 %), 283 (16 %), 145 (100 %)

$[M]_D^{25}$ = -343 ° (0.239 g/100 ml, Cyclohexan)

IR (Film): $\bar{\nu}$ = 2958 s, 2925 s, 2870 s, 1456 m, 1390 m, 1372 m, 1350 w, 1297 w, 1282 w, 1274 w, 1238 w, 1180 m, 1150 w, 1095 w, 1076 w, 1058 w, 1010 s, 982 s, 971 s, 960 s, 932 m, 880 m, 875 m, sh, 824 m, 805 m, 770 w, 676 s, 590 w, 575 w, 560 m, 510 w, 498 w cm^{-1}

Bis-[O,O'-di-(–)-menthylthiophosphoryl]-disulfan (–)-10

Eine im Ultraschallbad entgaste Lösung von 2.70 g (4.56 mmol) (–)-7b in 70 ml Ethanol wird solange tropfenweise mit einer ethanolischen Iodlösung versetzt, bis diese nicht mehr entfärbt wird. Unter Eiskühlung und Rühren tropft man sodann ca. 50 ml H_2O zu, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit H_2O. Zur Reinigung kristallisiert man aus Methanol um und erhält 1.14 g (62 %) eines farblosen Kristallpulvers, Schmp. 107.5-108 °C, gut löslich in unpolaren Lösungsmitteln.

$C_{40}H_{76}O_4P_2S_4$ (811.3) Ber. P 7.63 S 15.81
Gef. P 7.69 S 15.90
7.68 15.95

Mol.-Masse 806 (osmometr. in Toluol, 45 °C)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (7.9 % in CCl_4): δ_P = 82.25 ppm (s)

EIMS (70 eV, 60 µA, QT: 160 °C, PT: 150 °C): m/z = 810 ($M^{+\cdot}$, 2.3 %), 405 (6 %), 266 (32 %), 139 (100 %), 138 (81 %)

UV a) (c = $3.526 \cdot 10^{-4}$ m, Cyclohexan): $\bar{\nu}$ (ε) ≈ 40000 cm^{-1} sh (1300 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$);
b) (c = $3.555 \cdot 10^{-4}$ m, Ethanol): $\bar{\nu}$ (ε) ≈ 40000 cm^{-1} sh (1320 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

$[M]^{25}_{500}$ = – 81 ° (0.191 g/100 ml, Cyclohexan),
-668 ° (0.195 g/100 ml, Ethanol),
+ 40 ° (0.101 g/100 ml, Toluol),
-300 ° (0.103 g/100 ml, Aceton)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2958 s, 2928 s, 2870 s, 1469 w, sh, 1457 m, 1390 w, 1370 m, 1349 w, 1302 w, 1281 w, 1275 w, 1239 w, 1181 w, 1160 w, 1150 w, 1107 w, 1095 w, 1078 w, 1059 w, 1012 s, 998 s, 984 s, 970 s, 960 s, 930 m, sh, 881 m, 828 m, 804 w, 770 w, 661 s, 593 w, 554 m, 540 m, 500 w, 468 w, 410 w, 405 w, 320 w cm^{-1}

Bis-[O,O'-di-(+)-menthylthiophosphoryl]-disulfan (+)-10

Man verfährt gemäß vorstehender Vorschrift und erhält aus 5.40 g (9.12 mmol) (+)-7b 3.20 g (86 %) farblose Kristalle, Schmp. 115-118 °C, die sich in unpolaren Medien gut, in Methanol sehr wenig und in Wasser nicht lösen.

$C_{40}H_{76}O_4P_2S_4$ (811.3): Ber. P 7.63 S 15.81
Gef. P 7.66 S 15.86
7.71 15.89

Mol.-Masse 808 (osmometr. in Toluol, 45 °C)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (8.3 % in $CDCl_3$): δ_P (rel. Int.) = 81.86 (s, 16.3 %), 81.69 (s, 12.8 %), 80.43 (d, $^3J_{PP}$ = 2.4 Hz, 20.9 %), 79.32 (d, $^3J_{PP}$ = 2.4 Hz, 21.0 %), 78.29 (s, 20.4 %) ppm; daneben 1 Singulett und 4 Dubletts mit J 0.73 Hz bei δ_P = 84.45 bzw. 84.19, 83.34, 82.62 und 80.51 ppm, deren Integralsumme sich zu der der Hauptsignale wie 8.5 : 91.5 verhält.

IR (KBr): identisch mit dem von (-)-10

Bis-[O,O'-di-(−)-menthyldithiophosphato]nickel(II) (−)-8

Gemäß der Darstellungsvorschrift für (−)-7b setzt man 25.0 g (0.16 mol) (−)-Menthol mit Tributylamin und P_4S_{10} um. Die erkaltete Reaktionslösung wird mit 200 ml Ligroin (60-80 °C) und 300 ml Eisessig gemischt und mit 420 ml (42 mmol) 0.1 m Ni(II)-acetat in Eisessig versetzt. Das Kristallisat wird abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und getrocknet: 30.6 g (88 %) violette Kristalle, Schmp. 187-188 °C (Zers., ab 180 °C Braunfärbung). Zur Reinigung kristallisiert man aus 900 ml n-Heptan um und erhält nach Aufarbeitung des eingeengten Filtrats 29.0 g (84 %) schwarzviolette Kristalle, die bei 189-189.5 °C unter Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich gut in Aromaten, Chlorkohlenwasserstoffen und koordinierenden Lösungsmitteln, wenig in Aceton und Alkoholen und nicht in Wasser.

$C_{40}H_{76}NiO_4P_2S_4$ (870.0) Ber. P 7.12 S 14.74 Ni 6.75
Gef. P 7.17 S 14.78 Ni 6.80
7.10 14.82 6.71

Mol.-Masse 865 (osmometr. in Toluol, 45 °C)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (7.0 % in CH_2Cl_2): δ_P = 87.01 ppm (s)

EIMS (70 eV, 60 µA, QT: 125 °C, PT: 180 °C): m/z = 868 ($M^{+\cdot}$, 0.02 %), 407 (0.3 %), 269 (6 %), 172 (30 %), 139 (100 %)

UV ($c = 1.339 \cdot 10^{-3}$ m, Cyclohexan): $\tilde{\nu}$ (ε [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]) = 14500 (80), 19100 (102), 25420 (900) cm^{-1}

$[M]_D^{25}$ = −971 ° (0.116 g/100 ml, Cyclohexan)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2960 s, 2930 s, 2870 s, 1455 m, 1390 m, 1373 m, 1335 m, 1329 w, 1299 w, 1285 w, 1275 w, 1240 m, 1180 m, 1152 m, 1110 m, 1097 m, 1080 m, 1061 m, 1030 s, 992 s, 988 s, 977 s, 960 s, 937 s, 925 s, 890 s, 833 s, 810 s, 640 s, 597 s, 580 s, 498 m, 475 m, 423 m, 392 w, 360 m, 320 w cm^{-1}

Bis-[O,O'-di-(-)-menthyldithiophosphato]-di-(4-sec-butylpyridin)nickel(II) 22

5.98 g (6.87 mmol) (-)-8 und 4.65 g (34.4 mmol) 4-sec-Butylpyridin werden in 5 ml Pentan gelöst und in kleinen Schritten mit 7.5 ml Methanol gemischt. Nach Reiben mit dem Glasstab (besser: Impfen mit authentischen Addukt-kristallen) läßt man 1 - 2 Std. stehen, verrührt den erhaltenen Kristallbrei mit 2 ml Methanol und saugt ab. 7.68 g (98 %), hellgrüne Kristalle, Schmp. 101-102 °C (Braunfärbung). Das Filtrat wird, wie unten beschrieben, weiter verarbeitet.

UV (Remission): $\bar{\nu}$ = 14700, 19500, 25600 cm^{-1}

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2960 s, 2930 s, 2870 m, 1615 m, 1455 m, 1422 w, 1387 w, 1370 w, 1350 w, 1240 w, 1224 w, 1180 w, 1078 w, 1015 s, 998 s, 975 s, 962 s, 931 m, 880 m, 871 m, 821 m, 805 m, 670 m, 669 m, 652 m, 693 w, 678 m cm^{-1}

Spaltung des Addukts:

4.83 g des Addukts werden in einem Kolben, der über eine Filterfritte (D3) und zwei stickstoffgekühlte Fallen mit einer Vakuumpumpe verbunden ist, bei 0.1 mbar langsam auf 110 °C ± 10 °C (Badtemp.) erhitzt und 1 - 2 Std. bei dieser Temperatur gehalten, bis das ursprünglich grüne Kristallgemenge eine einheitlich violette Farbe

zeigt. Zu rasches Erhitzen bei gehindertem Abtransport des Pyridins ist zu vermeiden, da es zu dessen Kondensation im Edukt-Kolben und zum Schmelzen der erhitzten Kristalle führen kann.
Nach Schließen der Ventile läßt man abkühlen bzw. auftauen und erhält als Zersetzungsrückstand 3.66 g (99 % bez. auf Addukt) hellviolettes (−)-8 zurück, das sich nach Schmp., Misch-Schmp., IR-Spektrum und ORD-Kurve als identisch mit authentischem (−)-8 erweist.
Aus der Kühlfalle werden 1.12 g (98 %) optisch angereichertes (+)-4-sec-Butylpyridin isoliert.

n_D^{20} 1.4940

IR (Film): $\bar{\nu}$ = 3075 m, 3030 m, 2970 s, 2935 s, 2880 m, 1602 s, 1560 m, 1495 w, 1455 m, 1415 s, 1382 m, 1320 w, 1222 m, 1070 w, 1020 w, 995 m, 960 w, 858 w, 820 m, 802 m, 760 w, 736 m, 595 w, 570 m, 555 m cm^{-1}

Spez. Drehung (unverdünnt, 25 °C):

λ [nm]	589.3	491.6	404.7	334.2	302.2	296.8
$[\alpha]^{25}$	+1.9°	+3.2°	+5.4°	+10.2°	+14.7°	+15.7°

Das bei der ursprünglichen Adduktherstellung erhaltene Filtrat, das an (−)-Base angereichert ist, wird mit verd. HCl versetzt und über Nacht stehengelassen. Hierbei scheiden sich geringe Mengen des Ausgangskomplexes (−)-8 ab, die sorgfältig abfiltriert werden. Das hierbei erhaltene farblose Filtrat wird gründlich mit Hexan gewaschen, um eventuell gebildete, optisch aktive Zersetzungsprodukte des Komplexes (vgl. Kap. 6) zu entfernen. Sodann wird die wäßrige Phase durch Zugabe von 20 %iger KOH-Lösung stark alkalisch gemacht und mit Hexan extrahiert. Einengen des mit $MgSO_4$ getrockneten Extraktes ergibt optisch angereichertes (−)-4-sec-Butylpyridin, n_D^{20} 1.4943.

IR (Film): identisch mit dem von (+)-4-sec-Butylpyridin

Spez. Drehung (unverdünnt, 25 °C): $[\alpha]_D^{25} = -1.3$ °

Bis-[O,O'-di-(−)-menthyldithiophosphato]-di-(3-sec-butylpyridin)nickel(II) 23

4.71 g (5.41 mmol) (−)-8 werden in der Wärme in 3.67 g (27.1 mmol) 3-sec-Butylpyridin gelöst. Die hochviskose grüne Lösung wird unter Eiskühlung mit 11 ml Methanol/Wasser (7:4, v/v) verrührt. Nach Zerstoßen des gebildeten Kristallbreis saugt man ab und wäscht mit Wasser sowie mit 15 ml Methanol/Wasser (1:2, v/v). Nach zweitägigem Trocknen an der Luft erhält man 6.09 g (99 %) hellgrüne Kristalle; diese beginnen ab ca. 80 °C unter allmählicher Braunfärbung zu schmelzen, bei 102 °C ist schließlich eine klare Schmelze entstanden. Das Filtrat wird, wie unten beschrieben, weiter verarbeitet.

UV (Remission): $\bar{\nu}$ = 14800, 19200, 25300 cm^{-1}

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2960 s, 2930 s, 2870 s, 1600 m, 1582 w, 1484 m, 1455 m, 1430 m, 1387 m, 1370 m, 1345 w, 1335 w, 1295 w, 1270 w, 1238 w, 1190 w, 1177 m, 1150 w, 1105 w, 1094 w, 1078 m, 1057 m, 1050 m, 1025 s, 1012 s, 995 s, 975 s, 958 s, 929 s, 877 s, 869 s, 816 s, 800 s, 702 s, 668 s, 640 m, 595 m, 581 s, 510 w, 465 w, 410 w, 350 w cm^{-1}

Spaltung des Addukts:

6.00 g des Adduktes werden bei 90 °C ± 10 °C unter den zur Spaltung von 22 beschriebenen Bedingungen thermisch zerlegt. Man erhält 4.63 g (101 % bezogen auf Addukt) hellviolette Kristalle, nach Schmp., Misch-Schmp., IR und ORD identisch mit (−)-8.

Die Kühlfalle enthält 1.35 g (95 %) optisch angereichertes (+)-3-sec-Butylpyridin.

n_D^{20} 1.4944

IR (Film): $\bar{\nu}$ = 3085 w, 3030 m, 2960 s, 2930 s, 2880 s, 1590 m, 1575 s, 1478 s, 1458 s, 1423 s, 1380 s, 1320 m, 1290 w, 1217 w, 1188 m, 1145 m, 1125 w, 1101 m, 1065 m, 1040 w, 1022 s, 995 m, 967 m, 945 w, sh, 920 w, 853 w, 806 s, 758 w, 745 w, 711 s, 622 m, 600 w, 550 w, 398 m cm^{-1}

Spez. Drehung (unverdünnt, 25 °C):

λ[nm]	589.3	491.6	404.7	334.2	302.2
$[\alpha]^{25}$	+1.09°	+1.7°	+2.7°	+4.9°	+6.7°

In Analogie zur Aufarbeitung des Filtrats aus 22 erhält man aus 23 ein an (−)-Isomer angereichertes 3-sec-Butylpyridin, n_D^{20} 1.4944.

IR (Film): identisch mit dem von (+)-3-sec-Butylpyridin

Spez. Drehung (unverdünnt, 25 °C): $[\alpha]_D^{25}$ = -0.8 °

Bis-[O,O'-di-(+)-menthyldithiophosphato]nickel(II) (+)-8

11.84 g (20 mmol) (+)-7b werden unter Erwärmen in 150 ml Eisessig gelöst und mit 100 ml 0.1 m (10 mmol) Ni(II)-acetat in Eisessig versetzt. Der Niederschlag wird nach 2 Std. abgesaugt und mit 5 x 20 ml Methanol gewaschen. 7.35 g (85 %), violette, glänzende, verzwillingte Kristalle. Eine nach 20 Std. entstandene Nachfällung von 0.41 g wird mit der Hauptmenge vereinigt, so daß die Gesamtausbeute 7.76 g (89 %) beträgt. Schmp. 133.5-136.5 °C.

$C_{40}H_{76}NiO_4P_2S_4$ (870.0) Ber. P 7.12 S 14.74 Ni 6.75
Gef. P 7.18 S 14.79 Ni 6.79
7.16 14.77 6.80

Mol.-Masse 869 (osmometr. in Toluol, 45 °C)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: a) (4.6 % in Methylcyclohexan): δ_P = 87.53 (s), 87.48 (s), 87.37 (s) ppm; rel. Int. 65 : 30 : 5

b) Lösung wie unter a), jedoch mit zusätzlichen 4.2 % (−)-8: δ_P = 87.48 (s), 87.44 (s), 87.36 (s) ppm; rel. Int. 43 : 48 : 9

EIMS (70 eV, 100 µA, QT: 230 °C, PT: 165 °C): m/z = 868 ($M^{+\cdot}$)

IR (KBr): identisch mit dem von (−)-8

Bis-[O,O'-di-(−)-menthyldithiophosphato]palladium(II) (−)-14

Zu einer Lösung von 0.63 g (1.06 mmol) (−)-7b in 50 ml Eisessig gibt man eine warme Lösung aus 94.9 mg (0.534 mmol) $PdCl_2$ in 20 ml Eisessig mit 2.5 ml konz. HCl. Die orangefarbene Fällung wird mittels einer D4-Fritte abgesaugt und mit Eisessig gewaschen: 481 mg (98.6%) hellorangefarbenes Pulver, sehr gut löslich in Aromaten und Chlorkohlenwasserstoffen, mäßig löslich in Aliphaten.
Zur Reinigung löst man die Gesamtmenge in heißem Hexan, filtriert durch die vorher benutzte Fritte und wäscht mit heißem Hexan. Nach Kristallisation bei 5 °C erhält man 270 mg orangefarbene prismatische Tafeln, Schmp. 198-199 °C (Zers.). Die Mutterlauge liefert bei langsamem Eindunsten noch weitere 130 mg

Komplex. Gesamtausb. 400 mg (82 %).

$C_{40}H_{76}O_4P_2PdS_4$ (917.7) Ber. P 6.75 S 13.98 Pd 11.59
Gef. P 6.79 S 14.03 Pd 11.50
6.78 14.02 11.70

Mol.-Masse 920 (osmometr. in Toluol, 45 °C)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (5.5 % in Benzol): δ_P = 98.38 ppm (s)

UV ($c = 2.055 \cdot 10^{-3}$ m, $CHCl_3$): $\bar{\nu}$ (ε) = 21300 cm^{-1} (244 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

FDMS (+3/-5 kV, 25 mA, QT: 100 °C): m/z = 918($M^{+\cdot}$, 100 %), 781 ($[M-C_{10}H_{19}]^{+\cdot}$)

$[M]_D^{25}$ = -1206 ° (0.119 g/100 ml, Cyclohexan)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2960 s, 2930 s, 2870s, 1455 m, 1390 m, 1372 m, 1342 m, 1325 w, 1296 w, 1282 w, 1272 w, 1238 m, 1180 m, 1150 w, 1108 w, 1095 w, 1078 m, 1060 m, 1020 s, 985 s, 970 s, 960 s, 936 s, 922 m, 888 s, 830 s, 808 m, 770 w, 622 s, 594 m, 577 s, 496 m, 476 m, 421 m, 390 w, 360 w, 317 s cm^{-1}

Bis-[O,O'-di-(+)-menthyldithiophosphato]palladium(II) (+)-14

Zu einer Lösung von 1.70 g (2.87 mmol) (+)-7b in 100 ml Ethanol gibt man eine Lösung von 254.3 mg (1.43 mmol) $PdCl_2$ in 5 ml 6 n HCl und 40 ml Ethanol. Die orangefarbene Lösung, aus der sich Kristalle abzuscheiden beginnen, wird innerhalb von 2 Std. tropfenweise mit 4 ml H_2O versetzt und die Kristallisation des Komplexes durch kurzes Eintauchen des Kristallisationsgefäßes in ein Ultraschall-Bad beschleunigt. Sodann

wird abgesaugt, das Filtrat nach Zugabe von 50 ml H_2O nochmals mit Ultraschall behandelt und die hierbei sich abscheidende Kristallfraktion ebenfalls abgesaugt. Nach dem Vereinigen der beiden Kristallfraktionen wäscht man mit möglichst wenig 80 %igem Ethanol und erhält insgesamt 1.17 g (89 %) Komplex in Form eines feinen orangefarbenen Kristallpulvers, Schmp. 145-149 °C.

$C_{40}H_{76}O_4P_2PdS_4$ (917.7) Ber. P 6.75 S 13.98 Pd 11.59
Gef. P 6.80 S 14.03 Pd 11.55
6.81 14.08 11.48

Mol.-Masse 916 (osmometr. in Toluol, 45 °C)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR a) (6.1 % in $CDCl_3$): δ_P = 98.43 (s), 98.40 (s), 98.28 (s) ppm; rel. Int. 2 : 3 : 1
b) (0.21 g (±)-14 und 0.16 g (−)-14/3.58 g $CDCl_3$-Lösung = 5.9 %): δ_P = 98.09 (s), 98.06 (s), 97.94 (s) ppm; rel. Int. 5 : 3 : 2

EIMS (70 eV, 100 µA, QT: 260 °C, PT: 165 °C): m/z = 917 ($M^{+\cdot}$)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2960 s, 2930 s, 2870 s, 1456 m, 1390 m, 1372 m, 1348 w, 1238 m, 1180 m, 1150 w, 1078 m, 1060 m, 1020 s, 985 s, 970 s, 962 s, 938 s, 925 m, 885 s, 830 s, 807 m, 622 m, 593 m, 577 m, 474 w, 422 w, 360 w, 312 m cm^{-1}

O,O'-di-(−)-menthyldithiophosphato-silber(I) (−)-16

Alle beschriebenen Operationen in Lösung werden lichtgeschützt durchgeführt.

5.92 g (10 mmol) (−)-7b, in 100 ml Ethanol gelöst, werden unter Eiskühlung tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 1.70 g (10 mmol) $AgNO_3$ in 40 ml 50 Vol-%igem Ethanol versetzt, wobei man nach Zugabe der halben Menge die Kühlung entfernt. Nach Stehen über Nacht saugt man die entstandenen feinen Kristalle ab und wäscht zunächst mit Wasser, dann mit Ethanol. Ausb. 4.63 g (90 %) farbloses feinteiliges Pulver. Zur Reinigung löst man bei Zimmertemperatur in 10 ml Pyridin und läßt die Lösung während 2 Tagen staubgeschützt sehr langsam eindunsten, wobei sie zu einem grauen Kristallbrei erstarrt. Nach dem Absaugen und Trocknen erhält man 4.22 g (82 %) farblose Nadeln, Schmp. 212.5 °C (schlagartige Zers.), die sich in Pyridin sehr gut, in Aliphaten und Aromaten gut lösen.

$C_{20}H_{38}AgO_2PS_2$ (513.5)	Ber.	P	6.03	S	12.49	Ag	21.01
	Gef.	P	6.07	S	12.42	Ag	21.05
			6.08		12.46		21.07

Dampfdruck-osmometrische Assoziationsgradbestimmung (Toluol, 45 °C):

Einwaage/Solvens	$10^3 \cdot c \left[\frac{mol_{monomer}}{kg\ Solvens}\right]$	Ø Skt. (128)	$\overline{P}\left[\frac{\overline{M}}{M_{monomer}}\right]$
39.93 mg/17.46 g	4.01	5.0	2.24
35.72 mg/ 8.89 g	7.83	8.9	2.46
66.81 mg/ 9.03 g	14.4	12.4	3.25
79.39 mg/ 8.94 g	17.3	16.1	3.01
98.43 mg/ 8.96 g	21.4	18.5	3.24
98.65 mg/ 4.39 g	43.8	31.9	3.84
201.5 mg/ 4.47 g	87.7	63.0	3.90

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (10 % in Toluol): δ_P = 103.95 ppm (s)

FDMS (+2/-6 kV, 20 mA, QT: 160 °C: m/z = 1643 ($[Ag_4L_3]^{+\cdot}$), 917 ($[AgL_2]^{+\cdot}$)

UV (c = $7.525 \cdot 10^{-4}$m, Cyclohexan): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] (ε [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]) = 33000 sh (817), 38500 sh (2130), 46600 (10300)

$[M]_D^{25}$ = -530 ° (0.131 bzw. 0.567 g/100 ml, Cyclohexan)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2956 s, 2922 s, 2870 s, 2720 w, 1453 m, 1386 m, 1370 m, 1347 m, 1332 w, 1325 w, 1297 w, 1280 w, 1273 w, 1238 m, 1178 m, 1158 w, 1150 w, 1105 w, 1094 m, 1076 m, 1059 m, 1012 s, 1008 s, 985 s, 972 s, 963 s, 930 m, 879 s, 869 s, 807 s, 801 s, 768 w, 631 s, 592 w, 565 s, 507 m, 465 w, 455 w, 428 w, 410 w, 356 w, 300 w cm^{-1}

Tris-[O,O'-di-(-)-menthyldithiophosphato]cobalt(III) (+)-24

Eine Lösung von 11.84 g (20 mmol) (-)-7b in 300 ml Eisessig wird in einer 1 l-Kristallisierschale (offenes Gefäß, große Oberfläche!) mit einer Lösung von 2.50 g (10 mmol) Co(II)-acetat · 4 H_2O in 200 ml Eisessig gemischt. Die während der Zugabe tiefblaue Lösung verfärbt sich unter Luftzutritt zusehends über türkis, grün, braungrün nach rotbraun (ca. 30 min). Nach 18 Std. Stehen unter Luftzutritt werden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Eisessig und 80 %iger Essigsäure gewaschen. Ausb. 7.43 g (87 %) goldbraune, glänzende Hohlnadeln vom Schmp. 150-150.5 °C.

$C_{60}H_{114}CoO_6P_3S_6$ (1275.8): Ber. P 7.28 S 15.08 Co 4.62
Gef. P 7.39 S 15.20 Co 4.60
7.41 15.18 4.65

Mol.-Masse 1259 (osmometr. in Toluol, 45 °C)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (14.2 % in Hexan): δ_P = 81.76 ppm (s)

FDMS (+2/-6 kV, 15-20 mA, QT: 90-120 °C): m/z = 1274 ($M^{+\cdot}$, 100 %)

UV ($4.88 \cdot 10^{-4}$ m und $4.78 \cdot 10^{-5}$ m, Cyclohexan): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] (ε [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]) = 13480 (295), 18300 sh (410), 24000 (6670), 29650 (17200), 41000 (9360)

Molare Drehung (0.0612 g/100 ml, Cyclohexan):
$[M]^{25}$: +24370° (Max.) +15925° (Min.)
$\bar{\nu}$: 15170 cm^{-1} 17500 cm^{-1}

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2960 s, 2930 s, 2870 s, 1457 m, 1389 m, 1371 m, 1348 w, 1239 w, 1180 w, 1078 w, 1060 w, 1006 s, 985 s, 970 s, 955 s, 931 m, 880 m, 875 m, sh, 822 m, 805 m, 640 m, 625 m, 593 m, 580 m, 300 m cm^{-1}

Tris-[O,O'-di-(-)-menthyldithiophosphato]chrom(III) (+)-25

Lösungen von 8.88 g (15 mmol) (-)-7b in 20 ml Methanol und von 1.33 g (5 mmol) $CrCl_3 \cdot 6\ H_2O$ in 15 ml Methanol werden vereinigt, mit 20 ml Pentan versetzt und kurz aufgekocht. Hierbei erfolgt ein Farbumschlag von grün nach violett. Nach sehr langsamem Eindunsten der Lösung erhält man Kristalle, die mit Methanol gewaschen werden. Nach eintägigem Trocknen an der Luft resultieren 4.46 g (70 %) hellviolettblaue Kristalle, Schmp. 170-172.5 °C.

$C_{60}H_{114}CrO_6P_3S_6$ (1268.9) Ber. P 7.32 S 15.16 Cr 4.10
Gef. P 7.33 S 15.20 Cr 4.18
7.33 15.23 4.26

Mol.-Masse 1273 (osmometr. in Toluol, 45 °C)

EIMS (70 eV, 100 µA, QT: 270 °C, PT: 200 °C): m/z = 1267 ($M^{+\cdot}$)

UV (c = $9.156 \cdot 10^{-4}$ m, Cyclohexan): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] (ε [$l \cdot mol^{-1} cm^{-1}$]) = 13000 sh (175), 14270 (322), 18600 (260), 18950 (260), 28000 sh (5000), 31000 sh (9800), 35350 (17900), 38500 sh (6700), 41300 sh (8740), 45800 (13900)

Molare Drehung (0.1162 g/100 ml, Cyclohexan):
$[M]^{25}$: +19600 ° (Max.) +5000 ° (Min.) +23000 ° (Max.)
$\bar{\nu}$: 15870 cm^{-1} 20410 cm^{-1} 26320 cm^{-1}

$\chi'_M = 6192 \cdot 10^{-6}$ cm^3 mol^{-1} (298.3 K)

μ_{eff} = 3.86 B.M.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2960 s, 2930 s, 2870 s, 1456 m, 1390 m, 1372 m, 1350 m, 1302 w, 1285 w, 1275 w, 1240 m, 1180 m, 1152 w, 1107 w, 1095 w, 1079 m, 1060 m, 1008 s, 985 s, 972 s, 960 s, 932 m, 880 m, 833 m, 806 m, 770 w, 656 m, 635 m, sh, 593 m, 578 m, 508 w, 495 w, 413 w, 312 m cm^{-1}

4.2 (RS)- bzw. (S)-O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphat

Tributylammonium-(RS)-O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphat (RS)-32

Eine Mischung aus 11.45 g (40 mmol) (RS)-31 und 7.42 g (40 mmol) Tributylamin in 100 ml Benzol wird unter Rühren auf ca. 50 °C erwärmt und mit 4.45 g (10 mmol) P_4S_{10} versetzt. Beim weiteren Aufheizen entsteht eine

gelbe klare Lösung, die noch unterhalb ihres Siedepunktes H_2S abspaltet. Man erhitzt die Mischung unter Rühren während 45 min zum Rückfluß, vertreibt aus der langsam abkühlenden Kristallsuspension das H_2S und saugt nach ca. 30 min über eine D2-Fritte ab. Nach Waschen mit Benzol erhält man 14.36 g (63 %) eines farblosen Kristallpulvers, Schmp. 247-250 °C (ab ca. 150 °C allmähliches Sintern), löslich in Pyridin, $CHCl_3$, DMF, sehr wenig löslich in THF. Zur Reinigung löst man 13.7 g in 155 ml siedendem $CHCl_3$, filtriert heiß und läßt die Lösung langsam auf ein Volumen von ca. 50 ml eindunsten. Nach Absaugen und Waschen mit $CHCl_3$/Trichlortrifluorethan 1 : 1 erhält man 11.50 g farblose Kristalle, Schmp. 249-250 °C (ab 245 °C Sintern).

$C_{32}H_{40}NO_2PS_2$ (565.8)	Ber.	P 5.47	S 11.33
	Gef.	P 5.79	S 11.48
		5.43	11.35

Äquivalentgewicht 556, 561 (konduktometr. Verdrängungstitration)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (5.5 % in $CHCl_3$): δ_P = 130.35 ppm (s)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2962 s, 2940 s, 2880 m, 1622 w, 1592 m, 1510 m, 1468 s, 1434 m, 1375 w, 1365 w, 1329 m, 1275 w, 1260 w, 1231 s, 1210 m, 1192 m, 1159 m, 1145 w, 1072 m, 985 m, 948 s, 872 m, 868 w, 852 w, 828 s, 802 s, 793 s, 771 m, 759 s, 751 m, 712 s, 700 w, 692 s, 685 s, 660 w, 645 m, 629 w, 610 s, 573 m, 532 w, 527 m, 491 w, 461 m, 417 w, 390 w, 370 w, 350 w, 300 w cm^{-1}

(−)-α-Methylbenzylammonium-(R)-(−)-O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphat[10] (−,R)-33 durch verbesserte Diastereomerentrennung

Eine Lösung von 10.30 g (−,RS)-33[10] in 600 ml Isopropylalkohol wird nach Zugabe von 1.2 l Wasser auf 50-60 °C erwärmt, mit authentischen Impfkristallen versetzt oder mit einem Glasstab angerieben. Dann beläßt man die Reaktionsmischung während 16 Std. bei Zimmertemperatur sich selbst. Nach Waschen der entstandenen Kristalle mit 30 ml 30 %igem Isopropylalkohol erhält man 2.59 g (25 %) glänzende Blättchen von (−,R)-33, Schmp. 261.0-262.0 °C (Zers.).

$[M]_{377}^{25}$ = -7165 ° (0.199 g/100 ml, Ethanol)

(S)-(−)-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (S)-31

0.50 g (0.99 mmol) (+,S)-33, in 90 ml Isopropylalkohol gelöst, werden mit 5 ml 25 %iger HCl 30 min zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt man mit 350 ml H_2O, vervollständigt die Fällung durch kurzes Eintauchen des Reaktionsgefäßes in ein Ultraschallbad und erhält nach Absaugen, Waschen mit H_2O und Trocknen bei 110 °C 0.27 g farblose Mikrokristalle. Ausb. praktisch quantitativ.
Nach Umkristallisation aus Cyclohexan und Waschen mit Pentan werden 0.22 g (78 %) farblose Kristalle, Schmp. 207.3-208.5 °C (loc. cit. 93: 207.5-208.5 °C) gewonnen.

$[\alpha]_D^{25}$ = -34.3 ° ± 2.5 ° (c = 0.0787 g/100 ml, THF),
-33.3 ° ± 0.8 ° (c = 0.51 g/100 ml, THF).
[loc. cit. 93: $[\alpha]_D^{25}$ = -33.3 °(c=1 g/100 ml, THF)]

(R)-(+)-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (R)-31

Analog erhält man aus 0.148 g (0.30 mmol) (-,R)-33 in 26 ml Isopropylalkohol und 2 ml HCl 0.074 g (85 %) (R)-31, Schmp. 204-206 °C. Nach Umkristallisation ist das Produkt optisch rein [93].

$[\alpha]_D^{25}$ = +33.1 ° ± 1.5 ° (c = 0.133 g/100 ml, THF)

(RS)-O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)-S-methyl-dithiophosphat (RS)-26

10.00 g (25.2 mmol) (RS)-34 [10] werden in 100 ml Dioxan gelöst und mit 10.0 ml (160 mmol) Iodmethan 5 Std. bei 40 °C und anschließend 16 Std. bei 25 °C gerührt. Die entstandene Suspension wird abgesaugt und der Rückstand aus NH_4I mit 50 ml Dioxan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden am Rotationsverdampfer im 500 ml-Kolben bei 50 °C eingeengt, bis sich schließlich ein halbfester gelber Schaum gebildet hat. Dieser wird in 70 ml Tetrachlorethen durch Erwärmen gelöst. Nach Heißfiltration und Waschen mit wenig Tetrachlorethen beläßt man die Lösung während 20 Std. bei Zimmertemperatur. Hierbei scheiden sich allmählich Kristalle ab, die man mit 15 ml Tetrachlorethen sowie 40 ml Petrolether wäscht. Ausb. 7.87 g (79 %), gelbliches Kristallpulver, Schmp. 202-203 °C (ab 199 °C Sintern). Zur Reinigung kristallisiert man aus Cyclohexan um: farbloses Kristallpulver, Schmp. 211.5-212.5 °C (ab 207 °C Sintern), gut löslich in Toluol, mäßig löslich in Cyclohexan, $CDCl_3$, Nitromethan, sehr wenig löslich in Acetonitril.

$C_{21}H_{15}O_2PS_2$ (394.5) Ber. P 7.85 S 16.26
Gef. P 7.95 S 16.31
7.90 16.19

Mol.-Masse 402 (osmometr. in Toluol, 45 °C)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (1.85 % in $CDCl_3$): δ_P = 113.1 ppm (s)

^1H-NMR (8 % in $CDCl_3$): δ_H = 2.47 (d, CH_3, $^3J_{PSCH}$ = 18 Hz), 7.30 (m, ArH), 7.90 (m, ArH) ppm

EIMS (70 eV, 60 µA, QT: 175 °C, PT: 170 °C): m/z = 394 ($M^{+\cdot}$, 100 %), 315 (25 %), 284 (54 %), 268 (30 %)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3085 w, 3060 w, 2937 w, 1622 w, 1590 m, 1510 m, 1464 m, 1430 m, 1417 w, 1364 w, 1322 m, 1222 s, 1200 m, 1192 m, 1158 m, 1143 w, 1130 w, 1069 m, 976 m, 964 m, sh, 958 s, 952 s, 946 s, 877 m, 868 m, 859 s, 850 s, 845 s, 822 m, 818 s, 793 m, 772 m, 750 s, 727 s, 697 m, 688 s, 656 m, 650 m, 629 w, 597 s, 570 s, 563 m, 526 m, 495 w, 485 w, 459 w, 417 w, 452 w cm^{-1}

(RS)-O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)-S-sec-butyl-dithiophosphat (RS)-27

Eine Lösung von 3.97 g (10 mmol) (RS)-34 in 50 ml Dioxan wird bei 50 °C mit 10 ml (87 mmol) 2-Iodbutan versetzt, 12 Std. bei 80 °C gerührt und 5 Tage bei Zimmertemperatur belassen. Der entstandene feste Bodenkörper wird abfiltriert und mit Dioxan gewaschen. Die vereinigten Filtrate dampft man am Rotationsverdampfer zu einem schaumigen Rückstand ein. Dieser wird in 150 ml $CHCl_3$ gelöst, die Lösung mit $Na_2S_2O_3$-Lösung ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit $MgSO_4$ an Kieselgel 0.2-0.06 mm

(Merck) (Säulenlänge 10 cm, Durchmesser 20 mm) chromatographiert. Hierbei bleiben Verunreinigungen auf der Säule zurück, wie an deren Verfärbung zu erkennen ist. Das gesamte Eluat wird eingeengt und in wenig heißem Methanol gelöst. Beim Abkühlen erhält man 3.80 g (87 %) farblose Kristalle, Schmp. 138-140 °C (ab 123 °C Sintern).

$C_{24}H_{21}O_2PS_2$ (436.5) Ber. P 7.10 S 14.70
Gef. P 7.19 S 14.83
7.08 14.83

Mol.-Masse 442 (osmometr. in Toluol, 45 °C)

^{31}P-NMR (10.6 % in CCl_4): δ_P = 111.1 ppm (d, $^3J_{PSCH}$ = 14.65 Hz)

^{1}H-NMR (12.6 % in CCl_4): δ_H = 1.07 (t, $CH_2\underline{CH_3}$), 1.30 (t, $CH\text{-}\underline{CH_3}$), 1.78 (pseudo-q, CH_2), 3.62 (m, CH), 7.25 (m, ArH), 7.87 (m, ArH) ppm

EIMS (70 eV, 100 µA, QT: 170 °C, PT: 150 °C):
m/z = 436 ($M^{+\cdot}$, 78 %), 380 ($[M-C_4H_8]^{+\cdot}$, 100 %), 348 (68 %), 315 (27 %), 284 (37 %), 268 (27 %)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3065 w, 2970 m, 2920 w, 2880 w, 1620 w, 1590 m, 1505 m, 1462 m, 1435 w, 1405 w, 1382 w, 1376 w, 1361 w, 1322 m, br, 1272 w, 1258 w, 1220 s, 1200 m, 1190 m, 1160 m, 1143 m, 1068 m, 981 m, 956 s, 945 s, 873 m, 865 s, 857 s, 843 s, 817 s, 796 w, 775 m, 758 m, 752 m, 733 s, 705 m, 700 w, 685 m, 660 m, 654 m, 641 w, 591 s, 569 m, 560 m, 526 m, 495 w, 483 w, 460 w, 420 w, 352 w cm^{-1}

(RS)-O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)-S-(2-tetrahydropyranyl)-dithiophosphat (RS)-28

Eine Suspension von 1.90 g (5 mmol) (RS)-4 in 50 ml Methylcyclohexan und 1.0 ml (10.9 mmol) 5,6-Dihydro-4H-pyran wird während 8 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach ca. 5tägigem Stehen der Mischung werden die entstandenen Kristalle abgesaugt und mit Pentan gewaschen. Ausb. 2.16 g (93 %), hellgraue Kristalle, Schmp. 163-164.5 °C (Zers., ab 161.5 °C Braunfärbung), löslich in Benzol und Chloroform, mäßig löslich in Aliphaten, CCl_4 und Acetonitril.

$C_{25}H_{21}O_3PS_2$ (464.6) Ber. P 6.67 S 13.80
Gef. P 6.57 S 13.80
6.68 13.88

Mol.-Masse 512 (osmometr. in Toluol, 45 °C)

^{31}P-NMR (7.5 % in Benzol): δ_P = 110.60 (d, $^3J_{PH}$ = 13.67 ± 0.24 Hz, 74 % rel. Int.), 108.68 (d, $^3J_{PH}$ = 12.70 ± 0.24 Hz, 26 % rel. Int.) ppm

^{1}H-NMR (9 % in Tetrachlorethen): δ_H = 1.53 (m), 1.88 (m), 3.70 (m), 5.73 (m), 7.03 (m, ArH), 7.60 (m, ArH) ppm

FDMS (+3/-5 kV, 15 mA, QT: 130 °C): m/z = 464 ($M^{+\cdot}$), 380 ($[M-C_5H_8O]^{+\cdot}$)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3050 w, 2950 m, 2860 w, 1618 w, 1590 m, 1510 m, 1462 m, 1431 m, 1325 m, 1261 w, 1221 s, 1200 m, 1188 m, 1158 w, 1110 m, 1082 w, 1068 m, 1048 m, 1035 m, 1012 w, 978 m, 955 s, 945 s, sh, 870 m, 860 s, 853 s, 842 s, 813 s, 770 m, 750 m, 738 s, 700 m, 674 m, 652 m, 628 w, 590 m, 568 m, 550 s, 525 m, 501 m, 490 m, 478 m, 458 w, 415 w, 350 w cm^{-1}

Bis-[(RS)-O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-thiophosphoryl]-disulfan (RS)-35

3.98 g (10 mmol) (RS)-34 werden in 300 ml Wasser bei ca. 55 °C gelöst und mit einer Lösung von 1.30 g (5.1 mmol) Iod und 7 g KI in 100 ml Wasser versetzt. Es entsteht eine gelbe Suspension, die während 15 min auf 60-65 °C erwärmt wird. Sodann wird mehrfach mit wenig Methylenchlorid extrahiert, der Extrakt mit wäßriger $Na_2S_2O_3$-Lösung ausgeschüttelt und zur Trockne eingeengt. Der kristalline Rückstand wird mit Wasser, dem wenig Netzmittel (Pril) zugesetzt wurde, aufgeschlämmt und abgesaugt. Er wird zunächst mit Wasser und schließlich mit Methanol gewaschen und bei 120 °C getrocknet. Ausb. 3.79 g (100%) gelbliche Kristalle, Schmp. 189-262 °C (unter Braunfärbung). Zur Reinigung kristallisiert man aus Ligroin (100-140 °C) um: farbloses elektrostatisch aufgeladenes Pulver, Schmp. 238-260 °C (bräunliche Verfärbung), löslich in Chlorkohlenwasserstoffen, Aromaten und Aceton, wenig löslich in Aliphaten.

$C_{40}H_{24}O_4P_2S_4$ (758.8) Ber. P 8.16 S 16.90
Gef. P 8.21 S 16.94
8.19 16.85

Mol.-Masse (osmometr. in Toluol, 45 °C):

c [g/kg Solvens]:	4.4	7.5	10.8	13.8
$\bar{M}$ [g/mol] :	844	813	817	811

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (4.0 % in CCl_4): δ_P = 102.84 (s), 101.77 (s) ppm, rel. Int. 73 : 27

FDMS (+2/-6 kV, 20 mA, QT: 100 °C): m/z = 758 ($M^{+\cdot}$, 100 %)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3060 w, 1620 w, 1590 m, 1510 m, 1460 m, 1433 w, 1360 w, 1322 m, 1218 s, 1190 s, 1157 m, 1145 w, 1068 m, 975 m, 952 s, 873 s, 865 s, 857 s, 812 s, 793 w, 772 m, 740 m, 738 m, 727 s, 702 w, 695 w, 682 m, 655 m, 630 w, 581 m, 566 m, 552 m, 526 m, 492 m, 474 m, 447 m, 415 m, 390 w, 353 w cm^{-1}

Bis-[(S)-(+)-O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-thiophosphoryl]-disulfan (S,S)-35

Eine Lösung von 0.22 g (0.44 mmol) (+,S)-33 in 50 ml 40 Vol.-%igem Ethanol wird bei 50 °C tropfenweise mit 4.4 ml einer 0.1 n KI_3-Lösung (0.22 mmol) versetzt. Die gelbliche Suspension wird mehrmals mit insgesamt 50 ml $CHCl_3$ extrahiert; der Extrakt wird mit $Na_2S_2O_3$-Lösung ausgeschüttelt, über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Hierbei bleibt ein gelblicher harzartiger Körper zurück, den man unter Erwärmen in 75 ml Methylcyclohexan löst. Die heiß filtrierte Lösung wird erneut eingeengt und dann mit 25 ml Pentan verrührt. Es scheiden sich Kristalle ab, die abgesaugt und bei 80 °C im Vak. getrocknet werden. Ausb. 0.13 g (80 %) gelbliche feine Blättchen, die sich ab 167 °C zersetzen.

$C_{40}H_{24}O_4P_2S_4$ (758.8) Ber. P 8.16 S 16.90
Gef. P 8.20 S 16.96
8.18 16.97

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (3.9 % in CCl_4): δ_P = 102.87 ppm (s)

FDMS (+2/-6 kV, 20 mA, QT: 100 °C): m/z = 758 ($M^{+\cdot}$, 100 %)

$[M]_D^{25}$ = +3000 ° (0.0641 g/100 ml, Methylcyclohexan)

IR (KBr): identisch mit dem von (RS)-35

Bis-[(S)-(+)-O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphato]-di-(4-sec-butylpyridin)nickel(II) γ-17-(S,S)-5

Eine Lösung von 683 mg (836 µmol) (S,S)-5 und 2.00 ml (13.6 mmol) γ-17 in 50 ml CCl_4 versetzt man mit 25 ml Ether, fällt das Diaddukt durch langsame Zugabe von 100 ml Pentan aus und wäscht den filtrierten Niederschlag mit Pentan. Ausb. 733 mg (80 %), gelbgrünes Kristallpulver. Die vereinigten Filtrate werden, wie unten beschrieben, weiter verarbeitet.

Spaltung des Addukts:

733 mg des Diaddukts werden während 5 Std. bei 0.1 - 0.05 mbar und 170-180 °C unter den zur Spaltung von 22 (vgl. S. 124) beschriebenen Bedingungen zerlegt.

Zersetzungsrückstand: 634 mg gelb-ockerfarbenes Pulver, der Gewichtsverlust entspricht 54 % des addierten γ-17.

Abgespaltenes γ-17: 105 µl (52 % des addierten γ-17) optisch inaktive, farblose Flüssigkeit, nach Brechungsindex (n_D^{20} 1.4942) und IR-Spektrum identisch mit authentischem γ-17.

Die vereinigten Filtrate und Waschflüssigkeiten werden, wie auf S. 125 beschrieben, aufgearbeitet. Man erhält 1.88 ml (92 %) optisch inaktives γ-17, n_D^{20} 1.4940.

IR (Film): identisch mit dem von γ-17

Bis-[(S)-(+)-O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphato]-(2-sec-butylpyridin)nickel(II) α-17-(S,S)-5

Eine Lösung von 639.3 mg (792 µmol) (S,S)-5 in 5.40 ml (36.8 mmol) α-17 wird tropfenweise mit 20 ml Ether versetzt und der entstandene voluminöse Niederschlag mit möglichst wenig Ether gewaschen. Ausb. 634.4 mg (85 %), ockerfarbenes feinteiliges Pulver. Die vereinigten Filtrate werden, wie unten beschrieben, weiter verarbeitet.

Spaltung des Addukts:

634.4 mg des Monoaddukts werden zunächst während 3 1/2 Std. bei 95-100 °C und 0.1 mbar und anschließend weiteren 4 Std. bei 170-180 °C zerlegt (vgl. S. 124).

Zersetzungsrückstand: 544.4 mg (100 % bezogen auf eingesetztes Monoaddukt), violett-braunes Pulver, nach IR-, UV-Vis- und ORD-Spektrum identisch mit authentischem (S,S)-5 [10].

Abgespaltenes α-17: Das aus dem ersten [42 µl (42 %)] und aus dem zweiten Spaltungsschritt [56 µl (57 % bezogen auf addiertes Amin)] erhaltene, optisch inaktive α-17 erweist sich nach Brechungsindex (n_D^{20} 1.4891) und IR-Spektrum als identisch mit dem zur Adduktbildung eingesetzten Amin.

Die Aufarbeitung der vereinigten Filtrate und Waschflüssigkeiten gemäß der auf S. 125 gegebenen Vorschrift ergibt 5.1 ml (98 %) optisch inaktives Amin, nach IR-Spektrum und Brechungsindex (n_D^{20} 1.4889) identisch mit eingesetztem α-17.

Bis-[(RS)-O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphato]palladium(II) (RS)-37

Zu einer 50 °C warmen Lösung von 1.53 g (3.85 mmol) (RS)-34 in 150 ml Wasser gibt man unter Rühren eine Lösung von 0.342 g $PdCl_2$ (1.93 mmol) in 50 ml 2 %iger HCl. Nach Absaugen und Waschen mit Methanol/Wasser über eine D4-Fritte trocknet man das braunorange Pulver 24 Std. über P_4O_{10}. Ausb. 1.67 g (100 %) unschmelzbares rotbraunes Pulver, bei Zimmertemperatur unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Pyridin, THF und Dimethylacetamid.
Nach Umkristallisation aus 35 ml Nitrobenzol und Waschen mit CCl_4 erhält man 1.51 g (90 %) braun-orangefarbenes Pulver, das sich zwischen 435 und 448 °C zersetzt.

$C_{40}H_{24}O_4P_2PdS_4$ (865.2) Ber. P 7.16 S 14.83 Pd 12.30
Gef. P 7.20 S 14.87 Pd 12.35
7.22 14.90 12.39

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (0.4 % in Nitrobenzol): δ_P = 114.25 ppm (s)

FDMS (+3/-5 kV, 25 mA, QT: 100 °C): m/z = 865 ($M^{+\cdot}$, 100 %), 713, 433 ($M^{2+\cdot}$)

UV (c = $2.744 \cdot 10^{-3}$ m, 1-Methylnaphthalin): $\bar{\nu}$ = 21750 cm^{-1} (ε = 307 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3060 w, 1623 w, 1590 m, 1512 m, 1464 m, 1436 w, 1410 w, 1365 w, 1327 m, 1275 w, 1260 w, 1219 s, 1191 s, 1159 m, 1146 w, 1130 w, 1070 s, 1030 w, 977 m, 950 s, 945 s, sh, 870 s, 859 s, 842 s, 811 s, 792 w, 771 m, 748 m, 708 m, 700 m, 657 m, 628 w, 613 s, 600 w, 572 m, 563 m, 525 w, 491 w, 461 w, 419 w, 392 w, 365 w, sh, 352 m, 308 m, 308 m, sh cm^{-1}

Bis-[(S)-(+)-O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphato]palladium(II) (S,S)-37

200.6 mg (0.4 mmol) (+,S)-33 werden bei 60-70 °C in 100 ml 50 Vol.-% Ethanol gelöst und unter Rühren mit einer Lösung aus 35.8 mg (0.202 mmol) $PdCl_2$ in 6 ml 10 %iger HCl versetzt. Der spontan ausfallende, voluminöse orange Niederschlag wird über eine D4-Fritte abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C im Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Ausb. 166 mg (96 %) fleischfarbenes Pulver.
Zur Reinigung löst man in 5-8 ml $CHCl_3$, gibt Pentan bis zur beginnenden Trübung zu und läßt über Nacht kristallisieren. Man erhält 150 mg tief-orange Kristalle, die bis 330 °C nicht schmelzen oder sich merklich verändern.

$C_{40}H_{24}O_4P_2PdS_4$ (865.2) Ber. P 7.16
Gef. P 7.10
7.15

Mol.-Masse 872 (osmometr. in Toluol, 45 °C)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (0.4 % in Nitrobenzol): δ_P = 114.25 ppm (s)

FDMS (+3/-5 kV, 30 mA, QT: 100 °C): m/z = 865 ($M^{+\cdot}$, 100 %), 713, 696, 433 ($M^{2+\cdot}$)

UV (c = $4.059 \cdot 10^{-3}$ m, $CHCl_3$): $\bar{\nu}$ = 21600 cm^{-1} (ε = 302 $l \cdot mol^{-1} cm^{-1}$)

$[M]_D^{25}$ = -1440 ° (0.0595 g/100 ml, $CHCl_3$)

IR (KBr): identisch mit dem von (RS)-37

4.3 O,O'-(6,6'-Dibrom-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphat

O,O'-(6,6'-Dibrom-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphorsäureester 41

22.21 g (50 mmol) 40 und 5.55 g (12.5 mmol) P_4S_{10} werden in 120 ml Xylol 3.5 Std. zum Rückfluß erhitzt, heiß filtriert und auf ein Volumen von ca. 30 ml eingeengt. Das orangefarbene Öl kristallisiert nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur. Der Kristallbrei wird mit 150 ml Ligroin (30-50 °C) digeriert, unter Argon filtriert, mit 150 ml Ligroin gewaschen und im Vak. getrocknet. Nach mehreren Stunden bei 0.1 mbar erhält man 24.24 g (90 %) farbloses, feinteiliges Pulver, das sich glatt in Benzol und CCl_4, jedoch nur sehr wenig in Wasser löst. Schmp. 221-226 °C (ab 192 °C Sintern).
Zur Reinigung fällt man aus Benzol/Hexan um und trocknet im Vak.: Gelbliche Kristalle, Schmp. 252.5-254 °C (Zers.), löslich in Toluol, Nitrobenzol, Chlorbenzol und höhersiedenden Chlorkohlenwasserstoffen, spärlich löslich in Methylenchlorid.

$C_{20}H_{11}Br_2O_2PS_2$ (538.2)	Ber.	P 5.75	S 11.91	Br 29.69
	Gef.	P 5.72	S 11.19	Br 29.42
		5.70	11.05	

Säureäquivalentgewicht 532, 542

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (7.2 % in Nitrobenzol): δ_P = 97.47 ppm (s)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3070 w, 2540 w, 2505 w, 1580 s, 1492 s, 1455 m, 1352 w, 1320 s, 1215 s, 1183 s, 1153 m, 1061 m,

981 m, 956 s, 944 s, 938 s,sh, 875 s, 866 s, 853 s, 820 s, 802 s, 772 m, 732 s, 727 s, 715 m, 685 s, 670 s, 647 m, 599 m, 581 s, 561 m, 530 m, 516 m, 500 m, 490 w, 479 m, 418 w, 410 w, 357 w, 318 w, 278 w cm^{-1}

Tributylammonium-O,O'-(6,6'-dibrom-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphat 42

Eine Lösung von 6.22 g (14 mmol) 40 und 2.60 g (14 mmol) Tributylamin in 175 ml Toluol wird mit 1.56 g (3.5 mmol) P_4S_{10} versetzt und 1 Std. zum Rückfluß erhitzt. Nachdem man das entstandene H_2S im Stickstoff-Strom vertrieben hat, läßt man abkühlen und löst durch Zugabe einer rauhen Glasperle die Kristallisation aus. Der Niederschlag wird nach 2 Std. über eine D2-Fritte abgesaugt, mit 70 ml Pentan gewaschen und getrocknet: 6.79 g (67 %) gelbliche Blättchen, Schmp. 178.5-180 °C. Aus dem Filtrat lassen sich weitere 0.95 g (9 %) der Substanz ausfällen. Sie ist löslich in Aromaten und Ethanol und mäßig löslich in CCl_4.

$C_{32}H_{38}Br_2NO_2PS_2$ (723.6)	Ber.	P 4.28	S 8.86	Br 22.09
	Gef.	P 4.08	S 8.89	Br 22.19
		4.04	8.90	22.35

Äquivalentgewicht 707 (konduktometr. Verdrängungstitr.)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (6.5 % in $CHCl_3$): δ_P = 130.49 ppm (s)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2965 s, 2940 s, 2880 m, 1583 s, 1496 s, 1468 m, 1462 m, 1378 w, 1355 w, 1328 s, 1230 s, 1215 m, 1190 m, 1152 w, 1065 m, 990 m, 945 s, 936 s, 892 m, 874 m, 822 s, 805 s, 785 w, 778 m, 760 w, 718 s, 707 s, 690 s, 675 s, 645 m, 611 s, 590 m, 561 m, 549 w, 538 w,

520 w, 500 m, 492 m, 415 w, 407 w, 395 w, 368 w, 318 w, 288 w cm^{-1}

Kristallisiert man das Produkt aus Benzol um, so erhält man ein Solvat mit 1 mol Benzol. Letzteres wird, wie DTA/TG/MS-Untersuchungen zeigen, beim Erwärmen im Vak. vollständig abgegeben.

(−)-α-Methylbenzylammonium-O,O'-(6,6'-dibrom-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphat (−)-MBA-41

Eine Lösung von 5.38 g (10 mmol) 41 in 50 ml Benzol wird mit 1.21 g (10 mmol) (−)-α-Methylbenzylamin in 50 ml Benzol versetzt. Zu der gelblichen Lösung gibt man unter Rühren langsam 100 ml Hexan. Der erhaltene Niederschlag wird filtriert und mit 40 ml Hexan sowie mit 60 ml Pentan gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. erhält man 5.68 g (86 %) eines weißen, feinteiligen Pulvers vom Schmp. 167-175 °C (ab 161 °C Sintern), gut löslich in Isopropylalkohol, Essigester, Dioxan, nicht merklich löslich in Benzol, Ether, CCl_4.

$C_{28}H_{21}Br_2NO_2PS_2$ (659.4) Ber. P 4.70 S 9.72 Br 24.24
Gef. P 4.62 S 9.75 Br 24.28
4.60 9.80 24.40

Äquivalentgewicht 673 (konduktometr. Verdrängungstitr.)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (8.6 % in $CDCl_3$): δ_P = 129.54 (s), 129.37 (s) ppm, $\Delta\nu$ = 5.9 Hz, rel. Int. 1 : 1

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3440 w,br, 3040 m,br, 2980 m,br, 2930 m,br, 1582 m, 1494 m, 1458 m, 1388 w, 1375 w, 1355 w, 1324 m, 1226 s, 1213 m, 1190 m, 1155 w, 1080 w, 1065 m, 1030 w, 989 m, 944 s, 938 s,sh, 875 m, 830 m,sh, 822 m,sh, 807

m, 795 w,sh, 779 m, 762 m, 722 m, 713 m, 690 s, 675 m, 649 m, 611 m, 588 w, 562 w, 536 w, 501 w, 492 w, 415 w, 370 w, 320 w cm^{-1}

Bis-[O,O'-(6,6'-dibrom-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphato]nickel(II) 44

Eine erwärmte Lösung von 2.00 g (2.76 mmol) 42 in 50 ml Eisessig versetzt man tropfenweise mit 15 ml 0.1 m (1.5 mmol) Ni(II)-acetat in Eisessig. Nach Abkühlen und Kristallisation saugt man ab und wäscht mit Hexan/Aceton 1:1 (v/v) sowie mit Hexan. Ausb. 1.50 g (96 %), hell-braunviolettes Pulver, gut löslich in Pyridin, THF und Dimethylacetamid, sonst nicht merklich löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.
Zur Reinigung kristallisiert man aus 1-Methylnaphthalin um: bräunlich-violette Mikrokristalle, die bis 350 °C nicht schmelzen.

$C_{40}H_{20}Br_4NiO_4P_2S_4$ (1133.2) Ber. P 5.47 S 11.32
Gef. P 5.53 S 11.40

Ber. Br 28.21 Ni 5.18
Gef. Br 28.32 Ni 5.20
5.12

FDMS (+2/-6 kV, 25 mA, QT: 100 °C): m/z = 1133 ($M^{+\cdot}$, 100 %)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3092 w, 3050 w, 1580 m, 1490 m, 1455 w, 1350 w, 1320 m, 1212 s, 1187 s, 1152 w, 1062 m, 972 w, 940 s, 883 m, 870 m, 853 s, 820 m, 805 m, 775 m, 725 m, 688 m, 672 s, 654 w, 642 w, 617 m, 588 w, 523 w, 504 w, 490 w, 412 w, 397 w, 377 w, 348 m, 320 w, 285 w, 270 w cm^{-1}

4.4 O,O'-Bis-(1,1,3,3-tetramethyl-5-indanyl)-dithiophosphat

O,O'-Bis-(1,1,3,3-tetramethyl-5-indanyl)-dithiophosphorsäureester 48

15.22 g (80 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyl-5-indanol und 4.45 g (10 mmol) P_4S_{10} werden in 20 ml Chlorbenzol 3.5 Std. zum Rückfluß erhitzt. Die gelbliche Reaktionslösung wird nach dem Erkalten filtriert und mit 100 ml Hexan versetzt. Nach 16 Std. bei 5 °C werden die gebildeten Kristalle unter Stickstoff filtriert. Ausb. 8.20 g (43 %), farblose Kristalle, Schmp. 119-121.5 °C. Nach Umkristallisieren aus Cyclohexan resultieren Kristalle, Schmp. 120.5-122 °C.

$C_{26}H_{35}O_2PS_2$ (474.7) Ber. P 6.52 S 13.51
Gef. P 6.52 S 13.46
6.53 13.49

Säureäquivalentgewicht 470

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (19 % in $CDCl_3$): δ_P = 78.6 ppm (s)

FDMS (+3/-5 kV, 15 mA, QT: 110 °C): m/z = 474 ($M^{+\cdot}$, 100 %)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2960 s, 2930 s, 2870 s, 2550 m, 1742 w, 1606 m, 1590 m, 1480 s, 1460 m, 1420 m, 1382 m, 1367 s, 1320 m, 1307 m, 1280 m, 1262 m, 1192 s, 1171 s, 1112 s, 1064 m, 980 s, 957 s, 944 s, 891 s, 881 s, 871 s, 847 m, 838 m, 824 s, 800 m, 725 w, 705 s, 655 s, 622 m, 615 s, 563 m, 535 m, 520 m, 488 m, 440 w, 430 w, 348 w cm^{-1}

Di-[O,O'-bis-(1,1,3,3-tetramethyl-5-indanyl)-dithiophosphato]nickel(II) 49

Eine Lösung von 2.41 g (5.07 mmol) 48 in 60 ml $CHCl_3$ wird mit einer wäßrigen Lösung von 0.65 g (2.6 mmol) Ni(II)-acetat geschüttelt. Nach Extraktion der wäßrigen Phase mit 40 ml $CHCl_3$ werden die organischen Phasen vereinigt, über $MgSO_4$ getrocknet und bis nahezu zur Trockne eingeengt. Der Kristallbrei wird mit 40 ml Ligroin (100-140 °C) digeriert, abgesaugt und mit Ligroin gewaschen. Ausb. 2.11 g (83 %) gelbbraune Kristalle, Schmp. 171-172 °C, die sich in organischen Lösungsmitteln mit violetter Farbe lösen.

$C_{52}H_{68}NiO_4P_2S_4$ (1006.0) Ber. P 6.16 S 12.75 Ni 5.84
Gef. P 6.19 S 12.78 Ni 5.72
6.21 12.86 5.90

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (6.9 % in $CDCl_3$): δ_P = 84.43 ppm (s)

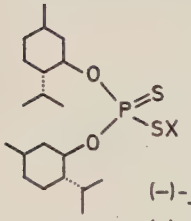
FDMS (+2/-6 kV, 25 mA, QT: 120 °C): m/z = 1006 ($M^{+\cdot}$, 100 %)

UV (Remission): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 15700, 18500, 22900

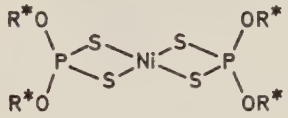
IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2975 s, 2935 m, 2870 m, 1607 m, 1502 m, 1495 m, 1481 s, 1462 m, 1420 m, 1385 w, 1368 m, 1320 w, 1308 m, 1280 m, 1262 m, 1205 m, 1191 m, 1170 s, 1110 s, 1063 w, 980 s, 960 m, 940 s, 873 s, 868 m, 826 s, 805 m, 760 w, 692 m, 648 m, 628 m, 617 m, 567 w, 548 w, 520 m, 510 w, 443 w, 410 w, 343 m cm^{-1}

D Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden erstmals Synthese und Eigenschaften des optisch aktiven O,O'-Di-(−)-menthyldithiophosphorsäureesters (−)-7 sowie



(−)-7 : X = H
(−)-7b : X = $HNBu_3$



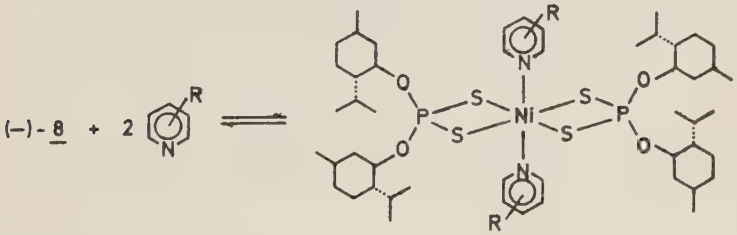
(−)-8 : R* = (−)-Menthyl

einiger seiner Derivate und Metallkomplexe beschrieben. Aus (−)-Menthol, P_4S_{10} und Tributylamin entsteht nach

$$8\ (-)\text{-Menthol} + P_4S_{10} + 4\ NBu_3 \longrightarrow 4\ (-)\text{-7b} + 2\ H_2S$$

das optisch aktive Tributylammonium-O,O'-di-(−)-menthyl-dithiophosphat (−)-7b, aus dem sowohl der saure Ester (−)-7 als auch verschiedene seiner Derivate hergestellt werden.

Der entsprechende planare Ni(II)-Komplex (−)-8 bildet Diaddukte mit racemischen Basen nach

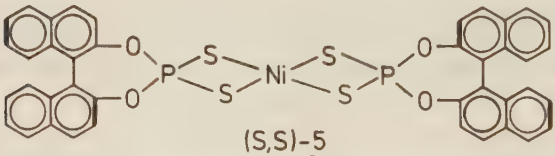


22 : R = 4-sec-Butyl
23 : R = 3-sec-Butyl

und zeigt hierbei deutliche Enantioselektivität. Denn bei der Zerlegung der Addukte, die schon durch gelindes Erwärmen erreicht werden kann, erweist sich die freigesetzte Base als an (+)-Isomerem angereichert. Zurück bleibt hierbei der eingesetzte Ausgangskomplex (−)-8, der weiteren Additions-Spaltungscyclen unterzogen werden kann.
Die optische Anreicherung pro Cyclus beträgt ca. 10 % bzw. 4 % beim 4- bzw. beim 3-sec-Butylpyridin.

Hiermit eröffnet sich eine neue Methode zur Spaltung racemischer Lewis-Basen.

Enantioselektive Adduktbildung kann UV-Vis-spektroskopisch auch bei der Reaktion von (−)-8 mit den primären Aminen α-Methylbenzylamin, 3-Aminomethylpinan und Ephedrin nachgewiesen werden, nicht jedoch bei entsprechenden Reaktionen des axial chiralen Bis-[(S)-(+)-O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphato]-nickel(II) (S,S)-5.



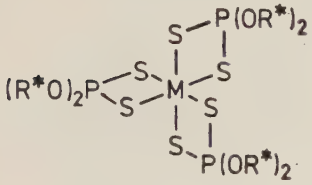
(S,S)-5

Das mit racemischem (±)-Menthol erhaltene Salz (±)-7b ergibt mit Ni(II) bzw. Pd(II) planare Metallkomplexe, deren diastereomere Formen sich ^{31}P-NMR-spektroskopisch unterscheiden.

Für den aus (−)-7b und Ag(I) erhaltenen Komplex $[\{(-)\text{-Menthyl-O}\}_2\text{P(S)SAg}]_n$ wird aufgrund dampfdruck-

osmometrischer Befunde eine tetraedrische Ag_4-Clusterstruktur (n=4) vorgeschlagen.

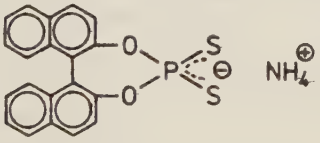
Die Synthese des Co(III)- und des Cr(III)-Komplexes (+)-24 bzw. (+)-25 aus dem optisch aktiven



(+)-24 : M = Co
(+)-25 : M = Cr
R* = (−)-Menthyl

Salz (−)-7b erfolgt diastereoselektiv. Es wird nämlich, zumindest bevorzugt, das (+)-Diastereomere gebildet, dem nach vergleichenden ORD-Messungen die Δ -Konfiguration zugeordnet wird.

Die aus den optisch inaktiven Salzen (±)-7b bzw. (RS)-34 nach Gl. 4 erhaltenen Disulfane

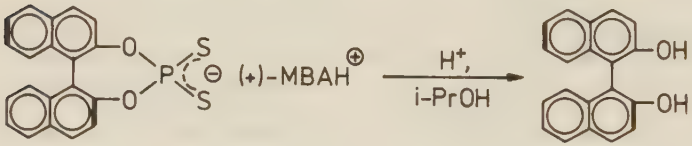


(RS)-34

$$2\ (RO)_2PS_2^- + I_2 \longrightarrow [(RO)_2P(S)S]_2 + 2\ I^- \qquad \text{Gl. 4}$$

bestehen theoretisch aus fünf bzw. zwei Diastereomeren, von denen sich vier bzw. zwei ^{31}P-NMR-spektroskopisch unterscheiden und nach Zugabe der optisch aktiven Analoga zuordnen lassen.

Die säurekatalysierte Zerlegung des optisch aktiven (+,S)-33 ergibt nach



(+,S)-33 (S)-31

optisch reines (S)-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (S)-31, das hiermit bequemer zugänglich ist als nach den herkömmlichen Darstellungsmethoden.

E Literaturverzeichnis

(1) H.S. Aaron, H.O. Michel, B. Witten, J.I. Miller, J. Am. Chem. Soc. 80, 456 (1958)

(2) a) W. Kuchen, A. Judat, Chem. Ber. 100, 991 (1967), b) K. Diemert, W. Kuchen, Chem. Ber. 104, 2592 (1971), c) W. Kuchen, R. Philipp, Z. Anorg. Allg. Chem. 443, 241 (1978), d) J. Delventhal, H. Keck, W. Kuchen, J. Chromatogr. 95, 238 (1974)

(3) J.R. Wasson, G.M. Woltermann, H.J. Stoklosa, Fortschr. Chem. Forsch. 35, 65 (1973), und dort zitierte Literatur

(4) K. Sasse in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. XII,2, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1964

(5) D.E. Ailman, R.J. Magee in G.M. Kosolapoff, L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Vol. 7, Wiley-Interscience, New York 1976

(6) G. Schrader, Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäure-Ester, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1963

(7) Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 13, S. 224 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1977

(8) H. Bannuscher, M. Rossenbeck, U. Hasserodt in J. Falbe, U. Hasserodt, Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive, S. 221 ff., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978

(9) loc. cit. 7, 3. Aufl., Bd. 15, S. 204 ff., Urban und Schwarzenberg, München 1964

(10) E.W. Hoffmann, Diplomarbeit, Düsseldorf 1977

(11) E.W. Hoffmann, W. Kuchen, W. Poll, H. Wunderlich, Angew. Chem. 91, 448 (1979), Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 415 (1979)

(12) a) W. Poll, H. Wunderlich, Acta Cryst. B 36, 1191 (1980), b) W. Poll, H. Wunderlich, H.-G. Wussow, Z. Krist. 149, 103 (1979)

(13) a) R.S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966), Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 5, 385 (1966), b) IUPAC, Commission on Nomenclature of Organic Chemistry, Pure Appl. Chem. 45, 11 (1976)

(14) a) N.I. Zemlyanskii, L.V. Glushkova, Zh. Obshch. Khim. 37, 775 (1967), b) V.P. Kalashnikov, Zh. Obshch. Khim. 40, 1954 (1970)

(15) a) H.F. Mahler, Dissertation, Düsseldorf 1978, b) W. Kuchen, H.F. Mahler, Phosphorus Sulfur 8, 139 (1980)

(16) S.L. Lawton, Inorg. Chem. 9, 2269 (1970)

(17) C. Glidewell, Inorg. Chim. Acta 25, 159 (1977)

(18) F. Basolo, R.G. Pearson, Mechanismen in der anorganischen Chemie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973

(19) R.H. Holm, M.J. O'Connor, Progr. Inorg. Chem. 14, 241 (1971)

(20) M. Suzuki, Y. Nishida, Inorg. Chim. Acta 25, 185 (1977), und dort zitierte Literatur

(21) B. Sjöberg, R. Bäckström, Acta Chem. Scand. 16, 786 (1962)

(22) E.G. Rukhadze, V.V. Dunina, E.V. Drobyshevskaya, A.P. Terent'ev, Zh. Org. Khim. 7, 2356 (1971), Zh. Obshch. Khim. 42, 584 (1972)

(23) C.K. Jørgensen, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1571 (1962)

(24) J.D. Lebedda, R.A. Palmer, Inorg. Chem. 11, 484 (1972)

(25) G. Ciullo, A. Sgamellotti, Z. Phys. Chem. (Frankfurt/M) 100, 67 (1976)

(26) V. Kastalsky, J.F. McConnell, Acta Cryst. B 25, 909 (1969)

(27) S.E. Livingstone, A.E. Mikhelson, Inorg. Chem. 9, 2545 (1970)

(28) J.F. McConnell, V. Kastalsky, Acta Cryst. 22, 853 (1967)

(29) S.V. Larionov, Zh. Neorg. Khim. 24, 1446 (1979), und dort zitierte Literatur

(30) C.K. Jørgensen, Adv. Chem. Phys. 5, 33 (1963), und dort zitierte Literatur

(31) R.G. Cavell, W. Byers, E.D. Day, P.M. Watkins, Inorg. Chem. 11, 1598 (1972)

(32) H.B. Gray, Transition Metal Chem. 1, 239 (1965)

(33) R.G. Pearson, D.A. Sweigart, Inorg. Chem. 9, 1167 (1970)

(34) a) M.J. Hynes, A.J. Moran, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 2280, b) M.J. Hynes, P.F. Brannick, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 2281

(35) a) R. Uppenkamp, unveröffentlicht, b) M.H. Braun, unveröffentlicht

(36) D. Coucouvanis, Progr. Inorg. Chem. 11, 233 (1970), 26, 301 (1979)

(37) W. Kuchen, H. Mayatepek, Chem. Ber. 101, 3454 (1968)

(38) S. Åkerström, Arkiv Kemi 14, 387 (1959), 24, 479 (1965)

(39) a) R. Hesse, L. Nilson, Acta Chem. Scand. 23, 825 (1969), b) R. Hesse, Arkiv Kemi 20, 481 (1963)

(40) S.L. Lawton, W.J. Rohrbaugh, G.T. Kokotailo, Inorg. Chem. 11, 612 (1972)

(41) P.S. Shetty, Q. Fernando, J. Am. Chem. Soc. 92, 3964 (1970)

(42) W. Rudzinski, M. Shiro, Q. Fernando, Anal. Chem. 47, 1194 (1975)

(43) a) R.L. Carlin, J.S. Dubnoff, W.T. Huntress, Proc. Chem. Soc. 1964, 228, b) R.L. Carlin, D.B. Losee, Inorg. Chem. 9, 2087 (1970)

(44) A. Sgamellotti, C. Furlani, F. Magrini, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 2655 (1968)

(45) G. Ciullo, C. Furlani, L. Sestili, A. Sgamellotti, Inorg. Chim. Acta 5, 489 (1971)

(46) a) H.E. Francis, G.L. Tincher, W.F. Wagner, J. R. Wasson, G.M. Woltermann, Inorg. Chem. 10, 2620 (1971), b) J.R. Angus, G.M. Woltermann, J.R. Wasson, J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 3967 (1971)

(47) R. Philipp, Dissertation, Düsseldorf 1977

(48) L.F. Black, D.P. Graddon, Inorg. Chim. Acta 30, L 327 (1978)

(49) D.A. Sweigart, P. Heidtmann, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 1686

(50) N. Yoon, M.J. Incorvia, J.I. Zink, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 499

(51) L. Tschugaeff, W. Sokoloff, Ber. Deut. Chem. Ges. 42, 55 (1909)

(52) J.H. Dunlop, R.D. Gillard, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 9, 185 (1966), und dort zitierte Literatur

(53) A.M. Sargeson in F.P. Dwyer, D.P. Mellor, Chelating Agents and Metal Chelates, Kap. 5, Academic Press, New York 1964, und dort zitierte Literatur

(54) R.D. Gillard, P.R. Mitchell, Struct. Bonding 7, 46 (1970), und dort zitierte Literatur

(55) K. Bernauer, Fortschr. Chem. Forsch. 65, 1 (1976), und dort zitierte Literatur

(56) H.P. Jensen, F. Woldbye, Coord. Chem. Rev. 29, 213 (1979), und dort zitierte Literatur

(57) K.F. Purcell, J.C. Kotz, Inorganic Chemistry, S. 938 ff., Saunders, Philadelphia 1977

(58) a) Y. Fujii, T. Isago, M. Sano, N. Yanagibashi, S. Hirasawa, S. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Jap. 49, 3509 (1976), b) Y. Fujii, M. Sano, Y. Nakano, Bull. Chem. Soc. Jap. 50, 2609 (1977)

(59) a) R. Nakon, P.R. Rechani, R.J. Angelici, Inorg. Chem. 12, 2431 (1973), b) S.A. Bedell, P.R. Rechani, R.J. Angelici, R. Nakon, Inorg. Chem. 16, 972 (1977)

(60) a) D. Tatone, T.C. Dich, R. Nacco, C. Botteghi, J. Org. Chem. 40, 2987 (1975), b) C. Botteghi, G. Caccia, S. Gladiali, Synth. Commun. 6, 549 (1976)

(61) IUPAC Commission on Inorganic Nomenclature, Pure Appl. Chem. 28, 75 (1971)

(62) J. Hidaka, B.E. Douglas, Inorg. Chem. 3, 1724 (1964)

(63) A.J. McCaffery, S.F. Mason, R.E. Ballard, J. Chem. Soc. 1965, 2883

(64) K.R. Butler, M.R. Snow, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 541 (1972)

(65) H. Krebs, W. Schumacher, Z. Anorg. Allg. Chem. 344, 187 (1966)

(66) H. Krebs, R. Rasche, Naturwissenschaften 41, 63 (1954)

(67) L.R. Gahan, J.G. Hughes, M.J. O'Connor, P.J. Oliver, Inorg. Chem. 18, 933 (1979)

(68) C.K. Jørgensen, Acta Chem. Scand. 16, 2017 (1962)

(69) L.L. Costanzo, I. Fragala, S. Giuffrida, G. Condorelli, Inorg. Chim. Acta 28, 19 (1978)

(70) R.G. Cavell, E.D. Day, W. Byers, P.M. Watkins, Inorg. Chem. 11, 1759 (1972)

(71) J.D. Lebedda, R.A. Palmer, Inorg. Chem. 10, 2704 (1971)

(72) A.A.G. Tomlinson, J. Chem. Soc. (A) 1971, 1409

(73) C.K. Jørgensen, Inorg. Chim. Acta Rev. 2, 65 (1968)

(74) J.F. McConnell, A. Schwartz, Acta Cryst. B 28, 1546 (1972)

(75) B.E. Douglas, S. Yamada, Inorg. Chem. 4, 1561 (1965)

(76) C.J. Hawkins, Absolute Configuration of Metal Complexes, Wiley-Interscience, New York 1971, und dort zitierte Literatur

(77) C.L. Raston, A.H. White, A.C. Willis, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 2429

(78) H.V.F. Schousboe-Jensen, R.G. Hazell, Acta Chem. Scand. 26, 1375 (1972)

(79) R.G. Cavell, W. Byers, E.D. Day, Inorg. Chem. 10, 2710 (1971)

(80) K. DeArmond, W.J. Mitchell, Inorg. Chem. 11, 181 (1972)

(81) L. Cambi, Chim. Ind.(Mailand) 26, 97 (1944)

(82) J.F.W. McOmie, Protective Groups in Organic Chemistry, Plenum Press, New York 1973

(83) H. Babad, W. Herbert, M.C. Goldberg, Anal. Chim. Acta 41, 259 (1968)

(84) L.H. Keith, A.W. Garrison, A.L. Alford, J. AOAC 51, 1063 (1968)

(85) G. Mavel in E.F. Mooney, Ann. Rep. NMR Spectrosc. 5 B (1973), und dort zitierte Literatur

(86) H. Akimoto, Y. Iitaka, Acta Cryst. B 25, 1491 (1969)

(87) K.A. Kerr, J.M. Robertson, J. Chem. Soc. (B) 1969, 1146

(88) a) I. Goldberg, Acta Cryst. B 33, 472 (1977), b) J. Am. Chem. Soc. 99, 6049 (1977), c) Acta Cryst. B 34, 3387 (1978), d) J. Am. Chem. Soc. 102, 4106 (1980)

(89) K. Harata, J. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 2747 (1973)

(90) H. Akimoto, S. Yamada, Tetrahedron 27, 5999 (1971)

(91) H. Keck, W. Kuchen, H.F. Mahler, Org. Mass Spectrom. 15, 591 (1980)

(92) S.V. Larionov, L.A. Il'ina, V.E. Taraban'ko, L.A. Patrina, Zh. Neorg. Khim. 20, 1812 (1976)

(93) E.P. Kyba, G.W. Gokel, F. de Jong, K.Koga, L.R. Sousa, M.G. Siegel, L. Kaplan, G.D.Y. Sogah, D.J. Cram, J. Org. Chem. 42, 4173 (1977)

(94) Y. Chao, G.R. Weisman, G.D.Y. Sogah, D.J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 101, 4948 (1979)

(95) a) R. Noyori, I. Tomino, Y. Tanimoto, J. Am. Chem. Soc. 101, 3129 (1979), b) M. Nishizawa, R. Noyori,

Tetrahedron Lett. 21, 2821 (1980)

(96) R.H. Grubbs, R.A. DeVries, Tetrahedron Lett. 22, 1879 (1977)

(97) H. Schnutenhaus, H.H. Brintzinger, Angew. Chem. 91, 837 (1979), Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 777 (1979)

(98) a) G.D.Y. Sogah, D.J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 97, 1259 (1975), b) J. Am. Chem. Soc. 98, 3038 (1976), c) J. Am. Chem. Soc. 101, 3035 (1979)

(99) L.R. Sousa, G.D.Y. Sogah, D.H. Hoffman, D.J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 100, 4569 (1978)

(100) F. Mikes, G. Boshart, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1978, 173

(101) B. Dietrich, J.-M. Lehn, J. Simon, Angew. Chem. 86, 443 (1974), Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 406 (1974)

(102) W.D. Curtis, R.M. King, J.F. Stoddart, G.H. Jones, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 284

(103) a) E.P. Kyba, J.M. Timko, L.J. Kaplan, F. de Jong, G.W. Gokel, D.J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 100, 4555 (1978), b) M. Newcomb, J.L. Toner, R. C. Helgeson, D.J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 101, 4941 (1979), c) S.S. Peacock, D.M. Walba, F.C.A. Gaeta, R.C. Helgeson, D.J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 102, 2043 (1980)

(104) J. Jacques, C. Fouquey, Tetrahedron Lett. 1971, 4617

(105) D.J. Cram, R.C. Helgeson, S.C. Peacock, L.J. Kaplan, L.A. Domeier, P. Moreau, K.Koga, J.M. Mayer, Y. Chao, M.G. Siegel, D.H. Hoffman, G.D.Y. Sogah, J. Org. Chem. 43, 1930 (1978)

(106) G. Gawalek, Einschlußverbindungen, VEB Dt. Verlag Wiss., Berlin 1969

(107) D.D. MacNicol, J.J. McKendrick, D.R. Wilson, Chem. Soc. Rev. 7, 65 (1978)

(108) R. Viterbo, J. Jacques in Fa. Richardson-Merrell SpA, Neapel, DOS 2212660, Anmeld. 16.3.1972, Offenleg. 28.9.1972

(109) H.F. Mahler, E.W. Hoffmann, unveröffentlicht

(110) E.L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1966

(111) D.C. Iffland, H. Siegel, J. Am. Chem. Soc. 80, 1947 (1958)

(112) K. Mislow, S. Hyden, H. Schaefer, J. Am. Chem. Soc. 84, 1449 (1962)

(113) a) M.M. Harris, Progr. Stereochem. 2, 157 (1958), und dort zitierte Literatur, b) D.M. Hall, M.M. Harris, J. Chem. Soc. 1960, 490

(114) D.M. Hall, Progr. Stereochem. 4, 1 (1969)

(115) A. Rassat in G. Snatzke, Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry, Kap. 16, Heyden, London 1967

(116) A. Moscowitz in loc. cit. 115, Kap. 17

(117) C. Reichardt, Angew. Chem. 91, 119 (1979), Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 98 (1979), und dort zitierte Literatur

(118) J.H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc. 57, 866 (1935)

(119) S. Yamada, K. Ishikawa, K. Achiwa, Chem. Pharm. Bull. 13, 892 (1965)

(120) M. Mikolajczyk, M. Para, J. Omelańczuk, M. Kajtár, G. Snatzke, Tetrahedron 28, 4357 (1972)

(121) W.-D. Balzer, Tetrahedron Lett. 1968, 1189

(122) P. Bonvicini, A. Levi, G. Scorrano, Gazz. Chim. Ital. 102, 621 (1972)

(123) J.N. Seiber, H. Tolkmith, Tetrahedron 25, 381 (1969)

(124) V. Mark, C.H. Dungan, M.M. Crutchfield, J.R. van Wazer in M. Grayson, E.J. Griffith, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 5, S. 227 ff., Wiley-Interscience, New York 1967

(125) E.W. Hoffmann, unveröffentlicht

(126) a) R.A. Lewis, O. Korpiun, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. 90, 4847 (1968), b) G. Zon, K. Mislow, Fortschr. Chem. Forsch. 19, 61 (1971) und dort zitierte Literatur

(127) G. Hägele, D. Wendisch, R. Luckenbach, H.-H. Bechtolsheimer, Z. Naturforsch. 35 b, 1182 (1980)

(128) W. Rudzinski, G.T. Behnke, Q. Fernando, Inorg. Chem. 16, 1206 (1977)

(129) L.C. Thomas, Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds, Heyden, London 1974

(130) D.M. Adams, J.B. Cornell, J. Chem. Soc. (A) 1968, 1299

(131) S.H.H. Chaston, S.E. Livingstone, T.N. Lockyer, V.A. Pickles, J.S. Shannon, Aust. J. Chem. 18, 673 (1965)

(132) J. Seibl, Massenspektrometrie, 2. Aufl., Akad. Verlagsges., Frankfurt/M. 1974

(133) American Petroleum Institute Research Project 44, Vol. IV, Ser. No. 1416 (1957)

(134) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, E. Merck, Darmstadt 1979

(135) E. Schulek, A. Dosza, Z. Anal. Chem. 86, 81 (1931)

(136) A. Judat, Dissertation, TH Aachen 1964

(137) a) IUPAC, Commission on Molecular Structure and Spectroscopy, Pure Appl. Chem. 50, 65 (1978), b) A. Maccoll, Org. Mass Spectrom. 14, 1 (1979)

(138) H.D. Beckey, Principles of Field Ionization and Field Desorption Mass Spectrometry, Pergamon Press, Oxford 1977

(139) IUPAC, Commission on Molecular Structure and Spectroscopy, Pure Appl. Chem. 45, 219 (1976)

(140) A. Rohrbeck, Dissertation, Düsseldorf 1970

(141) F.E. Mabbs, D.J. Machin, Magnetism and Transition Metal Complexes, Chapman and Hall, London 1973

(142) R. Pummerer, E. Prell, A. Rieche, Chem. Ber. 59, 2159 (1926)

(143) H.C. Brown, W.A. Murphey, J. Am. Chem. Soc. 73, 3308 (1951)

Lebenslauf

Am 20. Juni 1947 wurde ich als drittes Kind des Kaufmannes Walter Hoffmann und seiner Ehefrau Josepha in Duisburg-Hamborn geboren.

Von 1953 bis 1958 besuchte ich die Volksschule in Duisburg-Beeck, anschließend die dortige Realschule für Jungen. 1964 erhielt ich das Zeugnis der mittleren Reife.

Bei der Rütgerswerke und Teerverwertung AG, Duisburg-Meiderich erlernte ich den Beruf des Chemielaboranten, den ich von 1967 bis 1970 bei der Caramba Auto- und Industriechemie, Duisburg ausübte.

Ab 1970 studierte ich an der Fachhochschule Essen, wo ich 1973 das Examen zum Chemieingenieur (grad.) ablegte.

Im Sommersemester 1973 nahm ich das Studium der Chemie an der Universität Düsseldorf auf. Hier legte ich im Oktober 1974 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Oktober 1976 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Das Diplomzeugnis wurde mir nach Abschluß der Diplomarbeit im August 1977 ausgehändigt.

Die Diplomarbeit und die vorliegende Doktorarbeit führte ich unter Anleitung von Prof. Dr. W. Kuchen am Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf aus.

In diesem Institut bin ich seit August 1977 als Verwalter der Planstelle eines wissenschaftlichen Assistenten beschäftigt.

FOTODRUCK J. MAINZ – Telefon: (02 41) 2 73 05
Neupforte 13, Nähe Markt, 5100 Aachen